Über
Leitfähigkeitstitrationen
mit visueller Beobachtung.

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg - August - Universität zu Göttingen

vorgelegt von

OTTO PFUNDT

aus Krefeld.

Göttingen, November 1925.

Druck von Heinr. Platt & Co., Krefeld, Kronprinzenstrasse 62.

Referent: Professor Dr. A. Windaus.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Januar 1926.

Meinen Eltern in Dankbarkeit zugeeignet.

Inhaltsübersicht.

A. Kurze einleitende Besprechung der klassischen und der neueren Titriermethoden. (Leitfähigkeitstitration und Potentiometrie.)

B. Allgemeiner Teil. Methoden der Leitfähigkeitstitration.

1. Leitfähigkeitstitration mit dem Telefon als Nullinstrument. 8
2. Methoden mit visueller Beobachtung.
   a. Allgemeines. 9
   b. Ausgleichmethode. 10
   c. Auschlagmethode. 13

(Einschliesslich einiger theoretischer Ueberlegungen.)

C. Die Entwickelung der Apparatur.

1. Die einzelnen Apparate und die Schaltung. . . 15
2. Versuche über die Messgenauigkeit, einschliesslich Widerstandsmessungen. 22

D. Anwendung der Verfahren bei analytischen Untersuchungen.

1. Analysen mit der Detektorapparatur:
   a. Silbernitrat und Rhodanammonium; Stromquelle: Induktor. 25
   b. Gerblösungen; Stromquelle: Gildemeisterscher Summer. 25
2. Apparatur mit Thermokreuz. Stromquelle: Transformator in Verbindung mit einem Hammerunterbrecher mit Wolframkontakten.
   a. Fällung: Silbernitrat und Rhodanammonium. . . 29
   b. Neutralisation: Schwefelsäure bezw. Essigsäure mit Natronlauge; zwei Säuren nebeneinander. . . . 30
   c. Oxydation: Ferrosulfat mit Kaliumbichromat. . 36
3. Apparatur mit Thermokreuz und Messtransformator. . 41
   a. Versuche über die Analyse der Milch. 42
   b. Titration in alkoholischer Lösung: Biliansäure. . . 44
   c. Bestimmung geringer Mengen von Halogen. . . 46
   d. Verdrängungskurven: Gebundenes Ammoniak . . 48
   e. Ammonsulfat—Phosphat—Dünger. 48
   f. Versuche über eine Aluminiumbestimmung. . . 53

E. Schlussbemerkungen. 56

Anmerkungen und Literaturverweise. 59

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548122_0212

A. Kurze einleitende Besprechung.

Zu den bequemsten und schnellsten Methoden der quantitativen Analyse zählen ohne Frage die Titrationen. Sie haben deshalb in wissenschaftlichen wie in technischen Laboratorien ausgedehnte Verwendung gefunden, und es wird weiter versucht, bisher gravimetrisch ausgeführte Analysen durch massanalytische Bestimmungen zu ersetzen. Die Schwierigkeiten, die sich dabei bieten, liegen nicht zuletzt im Auffinden von Indikatoren, die hinreichend genau das Ende der Reaktion anzeigen.

In vielen Fällen führen hier andere Wege zum Ziel, die auf der Anwendung physikalisch-chemischer Hilfsmittel beruhen: die elektrometrische Massanalyse und die Leitfähigkeitstitration. Bei der ersten bringt man in die zu titrierende Lösung eine Elektrode, deren Spannung gegen die Lösung durch die Konzentration des zu bestimmenden Ions bestimmt ist. Dieses Halbelement verbindet man mit einem zweiten, beispielsweise mit einer Kalomelelektrode, und verfolgt dann die Spannungsänderung dieser Anordnung während der Titration. Den Endpunkt der Umsetzung erkennt man an einer plötzlich eintretenden starken Spannungsänderung. Grundsätzlich unterscheidet sich diese Methode nicht von der Titration mit Indikatoren, insofern, als hier statt des Indikators eine Indikatorelektrode verwandt wird, die ebenfalls nur auf das zu bestimmende Ion anspricht. (1)

Bei der Leitfähigkeitstitration liegen die Dinge anders. Man verfolgt hier während des Titrierens die Leitfähigkeit der Lösung. (2) An der Stromleitung beteiligen sich aber alle in der Lösung vorhandenen Ionen, und die Aenderung der Leitfähigkeit braucht nicht einmal von den Konzentrationsänderungen des zu bestimmenden Ions verursacht zu werden. So beobachtet man beispielsweise bei der Reaktion $6Fe^{\cdot\cdot} + Cr_2O_7^{\cdot\cdot} + 14H^{\cdot} = 6Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O$ zunächst einen starken Abfall der Leitfähigkeit, der durch den Verbrauch an Wasserstoffionen hervorgerufen wird und mit beendeter Oxydation des zweiwertigen Eisens aufhört. — Von dem Aequivalenzpunkte ab ändert sich die Leitfähigkeit in anderer Weise als vorher, d. h. der Endpunkt der Reaktion zeigt sich allgemein als Knick im Leitfähigkeitsdiagramm. Dieser Knick tritt naturgemäss um so deutlicher hervor, je grösser die durch das Reagens bewirkte Leitfähigkeitsänderung ist. Bei der Titration von Säuren und Basen ist er am ausgeprägtesten;

er wird flacher, wenn die Lösung einen hohen Elektrolytgehalt hat, sodass gegenüber dessen Leitfähigkeit die durch den Reagenszusatz bewirkte Aenderung klein ist. Die Aenderung der Leitfähigkeit erfolgt in der Regel praktisch linear mit der zugesetzten Reagensmenge; es ist darum nicht erforderlich, den Aequivalenzpunkt während der Titration selbst zu fassen, sondern man findet ihn nachher zeichnerisch im Diagramm.

Alle Reaktionen, die mit einer Leitfähigkeitsänderung einhergehen, lassen sich nach der konduktometrischen Methode verfolgen; ihre Zahl ist bedeutend grösser als die Reihe derer, für die man Indikatoren besitzt. Dadurch, dass die erwähnten beiden physikalisch-chemischen Methoden unabhängig vom Vorhandensein geeigneter Indikatoren sind, sind sie einer allgemeineren Anwendung fähig als die klassischen Titrationsverfahren. Handelt es sich beispielsweise um die Titration trüber oder gefärbter Lösungen, so führt die Anwendung eines Indikators meist nicht zum Ziel, während einer elektrometrischen oder konduktometrischen Bestimmung nichts im Wege zu stehen braucht. Beim Titrieren sehr verdünnter Lösungen mit entsprechend verdünnten Reagenslösungen schlagen die Indikatoren in einem zu grossen Bereich um; derselbe Fall kann, z. B. bei sehr schwachen Säuren, bereits bei den gewöhnlichen Konzentrationen eintreten. Es wird dann die Umschlagskonzentration des Phenolphtaleins bereits vor dem Aequivalenzpunkt erreicht. In solchen Fällen ist auch aus dem Diagramm einer elektrometrischen Titration der Aequivalenzpunkt nicht mehr genau genug abzulesen, während die Leitfähigkeitstitration noch durchaus richtige Ergebnisse liefern kann. Für wissenschaftliche Untersuchungen hat man bei beiden Methoden ausserdem den Vorteil, dass man an Hand der Leitfähigkeits- oder Spannungskurven alle Vorgänge vor und nach dem Aequivalenzpunkt verfolgen kann, soweit sie mit Leitfähigkeits- oder Spannungsänderungen verbunden sind.

Die vorliegenden Untersuchungen befassen sich mit der Leitfähigkeitstitration, für die eine neue, von Jander und Manegold angegebene Methode (3) mit visueller Beobachtung ausgearbeitet und auf verschiedene Reaktionen und technische Analysen angewandt wird. —

B. Allgemeiner Teil.

1. Methoden der Leitfähigkeitstitration.

1) Leitfähigkeitstitration mit dem Telefon als Nullinstru-

ment (2). — Zur Messung von Leitfähigkeiten dient die Brückenschaltung, bei der ein Telefon als Nullinstrument benutzt zu werden pflegt. Die Lösung befindet sich in einem Leitfähigkeitsgefäss, für das verschiedene Formen üblich sind.

Allgemein ist bei den Leitfähigkeitstitrationen darauf zu achten, dass keine grösseren Temperaturschwankungen während einer Bestimmung vorkommen, da sich der Widerstand einer Elektrolytlösung sehr stark mit der Temperatur ändert; und zwar beträgt die Leitfähigkeitsänderung etwa 2% pro Grad. (4). Bei der kurzen Dauer der meisten Analysen ist der Bedingung der Temperaturkonstanz gewöhnlich ohne besondere Vorkehrungen genügt. Ferner soll sich bei der Titration das Volumen der Lösung nicht wesentlich ändern, damit die chemischen und physikalischen Bedingungen für die Stromleitung dadurch nicht geändert werden. Man wird also in der Regel stark verdünnte Analysenlösungen wählen (also bei möglichst vollständiger Dissoziation arbeiten) und mit verhältnismässig konzentrierten Reagenslösungen titrieren.

Dass die Leitfähigkeitstitration keine allgemeinere Anwendung gefunden hat, ist zu einem guten Teil wohl darauf zurückzuführen, dass die Messungen unter Verwendung eines Telefons erfolgen mussten; denn es hat sich gezeigt, dass bei derartigen Messungen das Ohr verhältnismässig schnell ermüdet, sodass die Festlegung des Minimums auf die Dauer nicht immer mit der genügenden Sicherheit möglich ist. Das gilt um so mehr, als es meist an einem hinreichend ruhigen Raum fehlt, in dem die Messungen ohne Störung ausgeführt werden können. Es hat darum nicht an Versuchen gefehlt, die Methode für Beobachtung mit dem Auge umzugestalten.

2. Methoden mit visueller Beobachtung.

a. Allgemeines.

Die Schwierigkeit, die sich der Umstellung des Verfahrens auf eine visuelle Bobachtung entgegenstellt, ist durch das Fehlen eines Wechselstrominstruments bedingt, das geeignet wäre, das Telefon zu ersetzen. (5). Deshalb erstreben die meisten Versuche eine Umformung des Wechselstromes in Gleichstrom, für den man bequeme Messinstrumente mit hoher Empfindlichkeit hat. Auch der umgekehrte Weg ist beschritten worden: man arbeitet mit kommutiertem Gleichstrom und legt ein Galvanometer zwischen Stromquelle und Kommutator. (6.) Die Gleichrichtung ist mit den verschiedensten Hilfsmitteln versucht worden: mit mechanischen Gleichrichtern (7), mit dem elektrolytischen Detektor (8) und mit Glühkathodenröhren (9); Jander und Manegold ver-

wandten einen Kristalldetektor und haben auch Versuche mit einem Thermokreuz gemacht. (10). Detektor und Galvanometer liegen bei dieser Anordnung hintereinander in der Mess-Leitung. Der Detektor hat relativ grosse Empfindlichkeit und geringe Trägheit; er arbeitet aber ungleichmässig, und ausserdem verursacht der von ihm ausgehende Gleichstrom Polarisation. Einen Fortschritt gegenüber dem Detektor bietet das Thermokreuz (11); in diesem wird durch die Stromwärme des Wechselstromes eine Thermospannung erzeugt, die dann mittels eines Gleichstrominstrumentes gemessen wird. Das Thermokreuz ist nicht so empfindlich und ausserdem träger als der Detektor; Jander und Manegold arbeiteten darum fast nur mit einem Kristalldetektor. Geprüft haben sie ihre Methoden an der Reaktion zwischen Silbernitrat und Rhodankalium, weil hier leicht Vergleichs-Titrationen mit Eisenalaun als Indikator möglich sind. — Bei der Titration kann in zweierlei Weise verfahren werden; die beiden Methoden werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

b. Die Ausgleichmethode.

Bei der Leitfähigkeitstitration mit visueller Beobachtung werden gegenüber der Telefonmethode einige Aenderungen in der Arbeitsweise erforderlich, die in der Wirkungsweise des Detektors bezw. des Thermokreuzes begründet sind. Die Thermospannung wächst entsprechend der Stromwärme, also mit dem Quadrat der Heizstromstärke. Das verursacht aber eine verhältnismässig geringe Empfindlichkeit am Minimum, sodass hier ziemlich grosse Stromänderungen erforderlich sind, um gut messbare Thermospannungen zu geben. Nicht günstiger verhält sich der Detektor. Aus den dargelegten Gründen ist es bei Verwendung eines Detektors oder eines Thermokreuzes nicht möglich, das Minimum genau genug einzustellen. Je weiter der Brückenkontakt aber vom Minimum entfernt wird, desto empfindlicher wird die Messanordnung, da dann der steilere Teil der Charakteristik des Thermokreuzes — einer Parabel — zur Messung benutzt wird. Bei der Titration wird man daher nach jedem Reagenszusatz nicht auf das Minimum, sondern auf einen stets gleichen Ausschlag einstellen, d. h. auf einen Punkt, der um einen stets gleichen Betrag neben dem Minimum liegt. Bei der Telefonmethode pflegt man den der Leitfähigkeit proportionalen Quotienten

$$\frac{\text{rechter Messdrahtabschnitt}}{\text{linker Messdrahtabschnitt}} \qquad \left(\frac{b}{a}\right)$$

in Abhängigkeit von der zugesetzten Reagensmenge in das Diagramm einzutragen; stellt man um den Betrag c neben dem Minimum ein, so trägt man entsprechend die Werte $\frac{b-c}{a+c}$ bezw. $\frac{b+c}{a-c}$ ein, je nachdem die Einstellung rechts oder links vom Minimum liegt. Der Verlauf der auf diese Weise erhaltenen Punktfolge ist ebenfalls praktisch geradlinig, solange c im Verhältnis zu a und b klein genug bleibt, bezw. solange man nicht zu nahe an die Enden des Messdrahtes kommt. Die Verhältnisse lassen sich am besten in der graphischen Darstellung übersehen. (Fig. 1.)

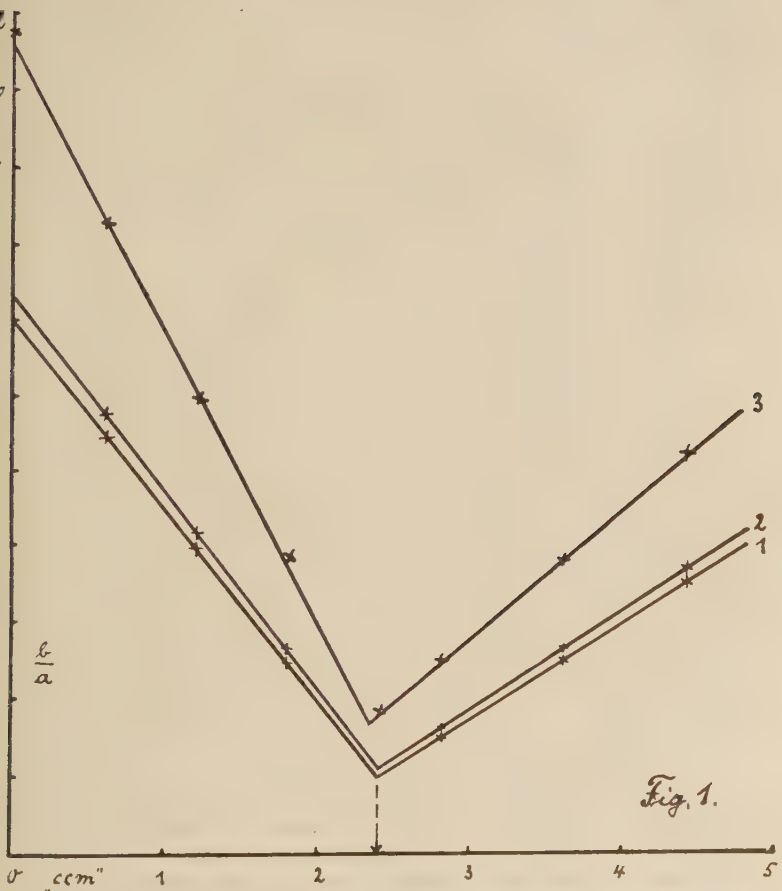


Diagramm 1 zeige die Leitfähigkeitsänderung bei der Neutralisation einer starken Säure, d. h. den Verlauf der aus

den Brückenstellungen errechneten Werte $\frac{b}{a}$; die Kurven 2 und 3 zeigen dann den Verlauf der aus 1 errechneten Werte $\frac{b+c}{a-c}$ für c=10 mm und c=100 mm. Während Kurve 2 noch als praktisch linear anzusehen ist und das richtige Ergebnis liefert, ist Kurve 3 bereits stärker gebogen, und der Aequivalenzpunkt wird um 0,035 ccm zu früh gefunden. Bei den bisher ausgeführten Titrationen ist eine Störung auch bei reichlich grossen Werten von c noch nicht eingetreten. Vermeiden lässt sich nötigenfalls ein schädlicher Einfluss, wenn man rechts und links vom Minimum je einen Punkt gleichen Ausschlags festlegt und das Minimum als Mittel beider Brückenstellungen errechnet; doch ist diese Arbeitsweise zeitraubend und schon deshalb wenig zu empfehlen. —

Tabellen zu den Kurven 1—3.

„Reagens“ ccm.	Brücken Abschnitte a	b	Kurve 1 $\frac{b}{a}$	Kurve 2 $\frac{b+10\,mm}{a-10\,mm}$	Kurve 3 $\frac{b+100\,mm}{a-100\,mm}$
0	417	583	1,4	1,453	2,150
0,6	477	523	1,1	1,140	1,650
1,2	556	444	0,8	0,832	1,190
1,8	668	332	0,5	0,520	0,761
2,4	834	166	0 2	0,214	0,362
2,8	770	230	0,3	0,316	0,493
3,6	668	332	0,5	0,520	0,761
4,4	589	411	0,7	0,727	1,045
4,8	556	444	0,8	0,831	1,190

Die Schnittpunkte liegen wie folgt:

Kurve 1. $\left(\frac{b}{a}\right)$ . . . . 2,400 ccm.

Kurve 2. $\left(\frac{b+10\,mm}{a-10\,mm}\right)$ . . 2,400 ccm.

Kurve 3. $\left(\frac{b+100\,mm}{a-100\,mm}\right)$ . . 2,365 ccm.

Verwirft man bei der letzten Kurve die Punkte vor „1 ccm“, so erhält man bereits 2,390 ccm als Ergebnis, also nur noch 0,4% zu wenig. —

Je nachdem man rechts oder links vom Minimum einstellt, wird der Winkel, unter dem sich die beiden Geraden schneiden, spitzer oder stumpfer; man kann dadurch in gewissen Grenzen ungünstige Verhältnisse verbessern. — Bei der beschriebenen Methode wird jedesmal der durch den Reagenszusatz entstehende Ausschlag durch Verändern der Brückenstellung ausgeglichen; Jander und Manegold nannten sie

deshalb „Kompensationsmethode“. Um Verwechslungen mit einer Methode der Spannungsmessung zu vermeiden, dürfte es zweckmässiger sein, die Bezeichnung „Ausgleichmethode“ anzuwenden. —

c. Die Ausschlagmethode.

Besonders einfach wird die Ausführung einer Titration, wenn man den Brückenkontakt während der ganzen Dauer einer Bestimmung unverändert auf einer geeigneten Stelle des Messdrahtes stehen lässt und die Ausschläge des Galvanometers zur Messung benutzt. Jander und Manegold hatten gefunden, dass die Ausschläge auf einer Parabel wachsen, wenn die Leitfähigkeit der Lösung im Leitfähigkeitsgefäss durch schrittweisen Reagenszusatz linear (oder doch wenigstens annähernd linear) geändert wird. Man erhält also geradlinige Diagramme, wenn man die Wurzeln aus den Ausschlägen als Funktion der zugesetzten Reagensmenge auf Millimeterpapier aufträgt. In der Tat gilt das nur mit einer gewissen Annäherung, denn die Stromstärke in der Messleitung ändert sich nicht genau proportional der Leitfähigkeit der Lösung. Die Erfahrung zeigt aber, dass die Annäherung bei den im allgemeinen vorliegenden Bedingungen hinreichend ist, sodass wesentliche Fehler nicht zu entstehen pflegen. Eine Durchrechnung der physikalischen Verhältnisse lässt die beste Annäherung an linearen Verlauf erwarten, wenn man bei der in Fig. 5 gezeichneten Schaltung Stromquelle und Messvorrichtung vertauscht und Messdrähte von nicht zu hohem Widerstand anwendet. (20—30 Ohm.) Ausserdem ist erforderlich, dass das zum Messen der Thermospannung verwandte Galvanometer eine lineare Charakteristik hat. Ist das nicht der Fall, so muss man eine in Spannungswerte geteilte Skala benutzen. Bei den gangbaren Instrumenten sind die Abweichungen der Charakteristik von der Geraden meist klein genug, sodass man unbedenklich eine in Zentimeter geteilte Skala benutzen kann. (Vergl. Kurven 7 und 8.) Trägt man auf der Skala gleich die Wurzelwerte auf, so fallen bei den Analysen alle Berechnungen oder der Gebrauch von Tabellen fort, da nur die abgelesenen Werte in das Diagramm einzutragen sind. Man erzielt dadurch eine bedeutende Ersparnis an Zeit und Arbeit, und darin ist diese visuelle Methode der Ausgleichmethode und der Telefonmethode überlegen. Bei einer Reihe von Analysen ist die Aenderung der Leitfähigkeit im Anfang nur klein, z. B. bei einigen Fällungsanalysen. Hat man in solchen Fällen zu Beginn der Titration die Brücke auf das Minimum eingestellt, so ist die Messgenauigkeit aus den S. 10

erörterten Gründen nicht ausreichend. Man stellt in solchen Fällen den Brückenkontakt so ein, dass ein Anfangsausschlag von geeigneter Grösse, beispielsweise 10 oder 20 cm, entsteht. Man benutzt dann den steileren Teil der Parabel des Thermokreuzes für die Messungen. Die Ausschläge muss man aber, will man genau verfahren, von der wahren Ruhelage des Lichtzeigers ab zählen. Nimmt man die willkürliche Anfangsstellung als Nullpunkt, so liegen die nunmehr erhaltenen Wurzeln aus den Ausschlägen nicht mehr auf einer Geraden, sondern auf einer Kurve, die sich, erst steil ansteigend, der eigentlichen Wurzelgeraden immer mehr nähert, aber bald ebenfalls praktisch geradlinig verläuft. Der lineare Verlauf beginnt bei einem Anfangsausschlage von 5 cm bei etwa 0,8 ccm zugesetzter Reagenslösung; für 16 cm Anfangsausschlag kann das Stück von 1,2 ccm ab als geradlinig angesehen werden. Sorgt man durch Einpipettieren einer geeigneten Lösungsmenge dafür, dass der Knick nicht vor 2 ccm Reagensverbrauch entsteht, so ist die anfängliche Krümmung ohne Einfluss auf das Ergebnis. Aus dem steileren Verlauf der Kurven kann man gegebenenfalls Nutzen ziehen. (Vergl. S. 26, Kurven 9 u. 10.)

Theoretisch sind die besprochenen Dinge aus den Kurven 4—6 zu ersehen. (Fig. 2.) Kurve 4 sei die Parabel, die man

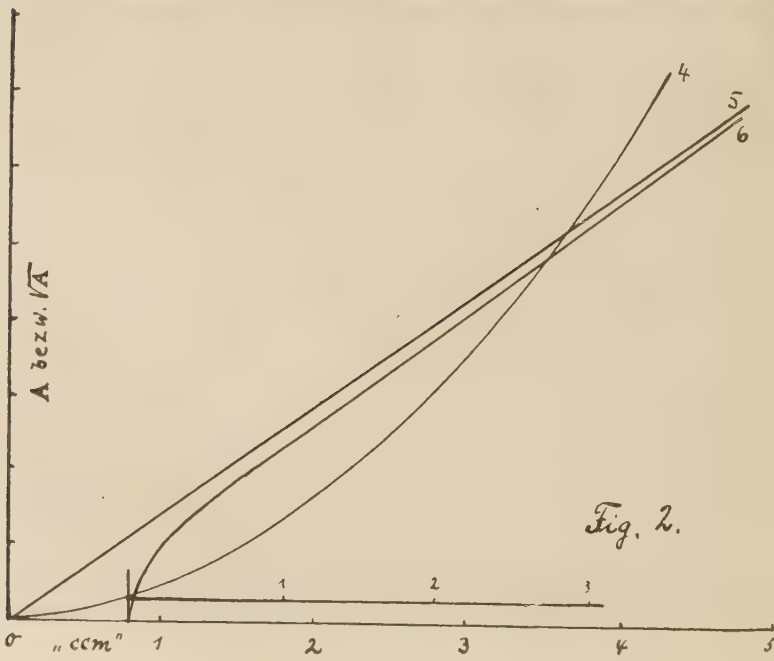


Fig. 2.

beim Auftragen der Ausschläge selbst erhält; die Wurzeln aus diesen Ausschlägen liegen auf einer Geraden, die als Nr. 5 (in einem anderen Massstabe) eingezeichnet ist. Die Kurve 6 zeigt den Verlauf der Wurzelwerte, wenn mit einem Anfangsausschlag von 5 cm begonnen wird, und die Ausschläge von dieser Lage ab gezählt werden. Dabei bedeutet A den abgelesenen, A' den bei einem Anfangsausschlag von 5 cm in Rechnung gesetzten Ausschlag.

Tabelle zu den Kurven 4—6.

„Reagens" ccm	Kurve 4 Ausschlag A	Gerade 5 $\sqrt{A}$	Ausschlag A'	Kurve 6 $\sqrt{A'}$
0	0	0	0	0
0,7	4	2,0	13,5	3,68
1,4	16	4,0	35,0	5,92
2,1	36	6,0	64,5	8,04
2,8	64	8,0	102,0	10,10
3,5	100	10,0	148,0	12,17
4,2	144	12,0		
4,9	196	14,0		

Bei Titrationen, die mit einem Sinken der Leitfähigkeit beginnen, wird man es zunächst für das Gegebene halten, mit einem Anfangsausschlag zu beginnen. Die Titrationskurve gibt dann das wirkliche Bild des Leitfähigkeitsverlaufes. Man kann in solchen Fällen jedoch auch ohne Anfangsausschlag titrieren; das Diagramm zeigt dann den spiegelbildlichen Verlauf, aber der Knick liegt an derselben Stelle.

Wegen der grossen Vorzüge der Ausschlagmethode, die in ihrer Schnelligkeit und Genauigkeit liegen, wurde ihr besondere Aufmerksamkeit gewidmet, und nachdem die Brauchbarkeit der Ausgleichmethode erwiesen war, wurden die Titrationen nur noch nach der Ausschlagmethode vorgenommen und nach der Telefonmethode oder nach anderen analytischen Verfahren kontrolliert.

C. Die Entwickelung der Apparatur.

1. Die einzelnen Aparate.

Im Folgenden sind die Apparate angegeben, die im Laufe der Untersuchung Verwendung fanden; soweit erforderlich, wird auf einzelne näher eingegangen. —

Das zuerst benutzte Spiegelgalvanometer war ein Fabrikat der Physikalischen Werkstätten („Phywe") zu Göttingen und hatte bei einem Widerstand von 50 Ohm eine Empfindlichkeit von etwa $3{,}8 \cdot 10^{-8}$ Ampère pro Millimeter einer 1 m entfernten Skala. Als Lichtquelle diente eine Einfadenlampe, deren Faden durch eine am Galvanometer angebrachte Linse auf einer Skala abgebildet wurde. Die Skala war 4 m von dem Instrument entfernt und hatte eine Länge von 2,50 m. Die Charakteristik des Instrumentes ist hinreichend geradlinig, doch wurde statt der ersten, in cm geteilten Skala später auch eine solche benutzt, deren Teilung proportional der Wurzel aus der Thermospannung war. — An Stelle des genannten Instrumentes wurde dann ein Spiegelgalvanometer von Hartmann und Braun (Type 150) verwandt; es besitzt bei einem Widerstand von 100 Ohm eine Empfindlichkeit von etwa $3{,}8 \cdot 10^{-9}$ Ampère. Der Vorteil dieses Instrumentes liegt vor allem darin, dass man durch Zuschalten eines passenden Widerstandes zu dem Thermokreuz die zu messende Spannung an zwei Punkten abgreifen kann, zwischen denen der „aperiodische Grenzwiderstand" des betreffenden Galvanometers liegt. Der Lichtzeiger stellt sich dann ohne Pendeln oder Kriechen ein, während das Galvanometer der Phywe unter allen Umständen stark gedämpft schwingt und die Dauer einer Titration nicht unerheblich verlängert. Die Herabsetzung der Empfindlichkeit durch das Vorschalten eines Widerstandes ist im vorliegenden Falle ohne Belang. Statt der Spiegelgalvanometer sind auch empfindliche Zeiger-Millivoltmeter mit Bandaufhängung sehr wohl brauchbar; es kamen solche der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen, zur Verwendung.

Das zumeist benutzte Thermokreuz wird ebenfalls von der Phywe hergestellt. Es handelt sich um ein Eisen-Konstantanelement, dessen Drähtchen sich im Innern einer evakuierten Glasbirne befinden. Der Widerstand des Konstantan-(Wechselstrom-)-Zweiges beträgt etwa 20 Ohm. Versuchsweise wurde auch einmal ein Thermokreuz nach Schering (von Hartmann und Braun) benutzt; es bot jedoch in den vorliegenden Fällen keine Vorteile gegenüber dem übrigens viel billigeren der Phywe. Der Widerstand beider Zweige war etwa 100 Ohm. (12)

Der Kristalldetektor wurde stets mit einer Glasglocke bedeckt gehalten, um Störungen durch thermische und mechanische Einflüsse möglichst fernzuhalten.

Als Messdraht diente eine Walzenbrücke (Hartmann und Braun) mit einem Widerstand von 20 Ohm.

Der Vergleichswiderstand gestattete, bis zu 2111 Ohm zu stöpseln; die grösste Spule hatte 1000 Ohm.

Von den Leitfähigkeitsgefässen haben sich solche in Form hoher Bechergläser mit senkrecht stehenden Platin-Elektroden am besten bewährt. (Fig. 3.) Es wurden Gefässe mit einer Widerstandskapazität von 0,08—0,84 benutzt. (13.) Das am meisten verwandte hatte eine solche von 0,17 und war für 60 ccm Füllung berechnet. Es war etwa 4 cm weit und 13 cm hoch. Kleine Widerstandskapazitäten waren erforderlich, weil meist nur mit geringen Substanzmengen gearbeitet wurde, die durchschnittlich etwa 2 ccm 0,2-normaler Lösung entsprachen. — Bringt man in den zur Aufnahme des Quecksilbers bestimmten, seitlich angesetzten Glasrohren Verengungen von etwa 1—2 mm Durchmesser an, so wird ein Ausfliessen des Quecksilbers beim Entleeren des Gefässes verhindert. Das Quecksilber wird bis dicht unter die engste Stelle eingefüllt.

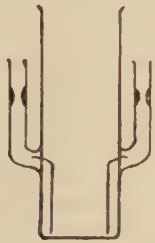


Fig. 3.

Fig. 4.

In dem für die Titration verdünntester Lösungen dienenden Gefässe für 20 ccm Füllung waren die Elektroden in der in Fig. 4 gezeichneten Weise angeordnet; ihre Grösse betrug etwa 4 qcm, ihr gegenseitiger Abstand etwa 4 mm. Durch Glasstreben war für eine unveränderliche Lage der Elektroden gesorgt. Die Widerstandskapazität dieses Gefässes betrug 0,08. Die gebogene Form der Elektroden sichert eine gute Durchmischung des gesamten Gefässinhaltes beim Umschütteln. Zu beachten hat man, dass bei gut leitenden Flüssigkeiten durch die Stromwärme eine Erwärmung der Flüssigkeit zwischen den Elektroden eintreten kann; in solchen Fällen ist das Gefäss nicht verwendbar. Für besondere Zwecke

wurde noch ein Gefäss für eine Mindestfüllung von 15 ccm verwandt; die Widerstandskapazität betrug 0,84.

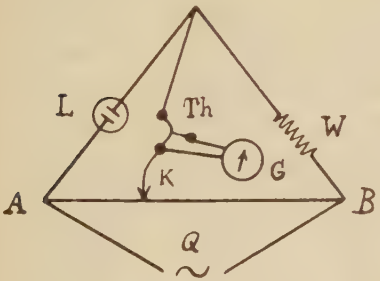
Zum Titrieren diente eine 5 ccm fassende, in 0,01 ccm unterteilte Bürette mit Schellbachstreifen. (R. Goetze.)

Der Wechselstrom wurde zuerst von einem gewöhnlichen kleinen Induktor geliefert, dessen Sekundärspule später durch eine aus 0,4 mm starkem Kupferdraht ersetzt wurde. Der Primärstrom wurde aus einer Batterie von 2—4 Akkumulatoren entnommen. Als Schalter dient am besten ein Quecksilbernäpfchen. Gleichmässiges Arbeiten der Stromquelle ist die Voraussetzung für richtige Ergebnisse. Es wurden darum eingehende Versuche angestellt, um eine geeignete, möglichst einfache Stromquelle zu finden.

Ueber deren Eignung für die Apparatur gewinnt man am besten in der folgenden Weise Klarheit. In das Leitfähigkeitsgefäss füllt man 4—6 ccm einer etwa 0,2-normalen Kochsalzlösung ein und verdünnt auf ein passendes Volumen. Dann wird mittels Telefon das Minimum eingestellt und der Brückenkontakt auf der gefundenen Stelle belassen. Beim Einschalten des Stromes darf nun kein Ausschlag entstehen. Geschieht es doch, so kann man Abhilfe durch einen der Unterbrechungsstelle parallel gelegten Kondensator versuchen. Aus einer Bürette lässt man nun, beispielsweise von 0,5 zu 0,5 ccm, eine ebenfalls 0,2-normale Lösung hinzufliessen, die so gewählt ist, dass sie mit der im Leitfähigkeitsgefäss befindlichen nicht reagiert und auch keine Ionen mit ihr gemeinsam hat. Im vorliegenden Falle ist Rhodanammonium geeignet. Nach jedem Reagenszusatz bestimmt man den Ausschlag (bezw. die Thermospannung) und trägt die Wurzel daraus in Abhängigkeit von der zugesetzten Reagensmenge in ein Koordinatensystem ein. Man muss dann eine Punktfolge erhalten, die wenigstens über eine Strecke entsprechend 1,5—2 ccm praktisch geradlinig verläuft. Je steiler die erhaltene „Eichkurve" ist, desto empfindlicher ist die Apparatur, aber desto grösser ist die Möglichkeit, dass während einer Titration die Ausschläge über die Skala hinausgehen. Die Steilheit ist um so grösser, je kleiner die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefässes und je höher die Spannung der Stromquelle ist. — Im hiesigen Institut für angewandte Elektrizitätslehre wurde eine Reihe von Stromquellen versucht, u. a. ein Siemens-Mikrophonsummer, ein Wechselstromgenerator (500 Perioden), eine Mess-Sirene (14), ein Larsen-Summer (15), ein nach dem gleichen Prinzip arbeitender Gildemeisterscher Telefonsummer (16). Dieser hat sich auch bei einer Reihe von Analysen bebewährt; für die Thermokreuzapparatur reichte seine Energie

aber meist nicht aus. Als geeignet für diese erwies sich ein Transformator, dessen Primärstrom durch einen Hammerunterbrecher mit Wolframkontakten unterbrochen wurde. (17.) Der Unterbrechungsstelle parallel liegt ein Stanniolkondensator, der sowohl den Zweck hat, einen im Minimum auftretenden Ausschlag zu beseitigen, als auch den Unterbrechungsfunken zu vermeiden. Das Kontaktmaterial wird dadurch weitgehend geschont. Die Wickelung hatte etwa $^1/_2$ Ohm Widerstand.

Der Transformator ist auf die folgende Weise leicht herzustellen: Um ein etwa $2^1/_2$ cm dickes und 20 cm langes Blumendrahtbündel wickelt man gleichzeitig Primär- und Sekundärwindungen aus 1 mm starkem, isoliertem Kupferdraht; für die Sekundärspule genügen 4—6 Lagen, während die Primärspule 6—9 Lagen erhält. Die Wickelungen werden von Zeit zu Zeit an Steckbuchsen geführt, damit man das Transformationsverhältnis und damit die Steilheit der Kurven ändern kann. Von vier Klemmen des Thermokreuzes wurden nur drei benutzt; dabei wurde der Wechselstrom durch den Konstantandraht geleitet und die Thermospannung zwischen je einem Ende des Konstantan- und des Eisendrahtes abgenommen. Bei dieser Schaltung gelangt kaum mehr ein schädlicher Gleichstrom in die Apparatur.



A—B Messdraht
Q Stromquelle
L Leitfähigkeitsgefäss
W Vergleichswiderstand
K Schleifkontakt
G Galvanometer
Th Thermokreuz

Fig. 5.

Gegenüber der von Jander und Manegold verwandten Anordnung sind hier ausserdem Stromquelle und Messapparatur vertauscht; der Messdraht ist als Potentiometer geschaltet, als das er bei der Ausgleichmethode auch benutzt wird. Für die Ausschlagmethode ist die andere Schaltung vorzuziehen. Eine mit der Apparatur aufgenommene Eichkurve ist unter Nr. 8 gezeichnet; bei Nr. 7 sind statt der Wurzeln aus den Ausschlägen die Wurzeln aus den Thermospannungen (bei der gleichen Messung) aufgetragen. Erkennbar ist eine

leichte Krümmung der Kurve 8, während 7 praktisch gerade verläuft. (Fig. 6.)

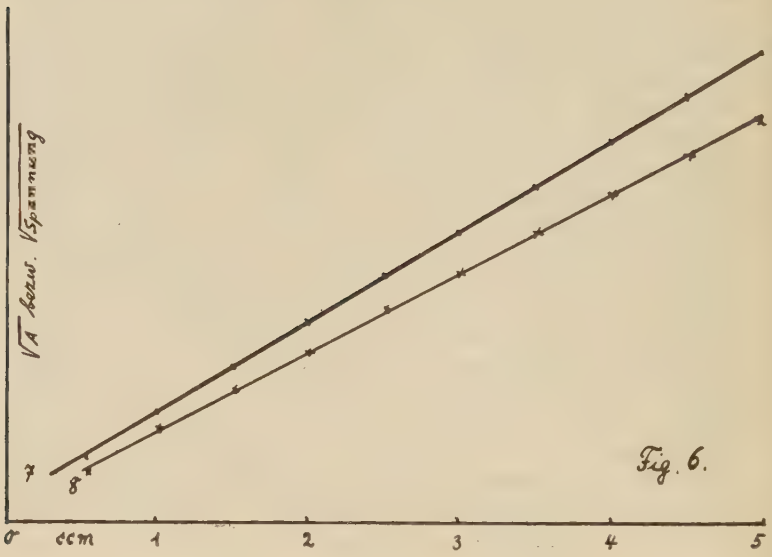


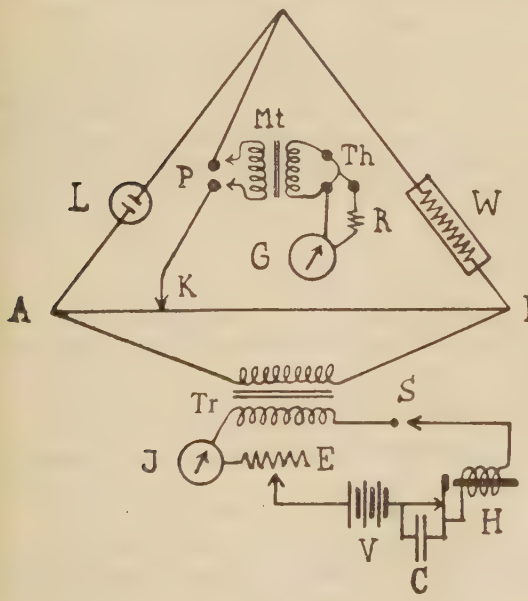
Fig. 6.

Tabelle zu den Kurven 7 und 8.

Reagens ccm	Ausschlag A cm	Kurve 8 $\sqrt{A}$	Spannung 10^{-4} Volt	Kurve 7 $\sqrt{\text{Spannung}}$
0	0	0	0	0
0,52	2,7	1,64	0,115	0,318
1,00	8,4	2,90	0,368	0,606
1,51	17,7	4,21	0,776	0,881
2,00	28,8	5,37	1,290	1,137
2,50	43,6	6,61	1,980	1,409
3,00	60,8	7,80	2,79	1,670
3,50	80,3	8,96	3,74	1,934
4,00	102,4	10,13	4,85	2,210
4,50	126,8	11,28	6,07	2,463
5,00	153,8	12,40	7,41	2.723

Die nach dem Schaltbild der Fig. 5 (S. 19) eingerichtete Apparatur ist ausreichend, wenn keine erheblichen Polarisationsspannungen am Leitfähigkeitsgefäss auftreten. Im Laufe der Untersuchungen hat sich aber gezeigt, dass das recht oft der Fall ist; auch ist die Neigung zur Polarisation bei den einzelnen Leitfähigkeitsgefässen verschieden gross. Die Mes-

sungen mit empfindlichen Galvanometern werden aber schon durch relativ kleine Spannungen, die an sich unbedenklich sind, gestört. Hier ist Abhilfe zu schaffen, indem man induktiv von der Null-Leitung auf die Messinstrumente übergeht. (Fig. 7.) Die Anwendung eines Transformators an dieser Stelle schlugen schon Jander und Manegold vor, um den vom Detektor ausgehenden Gleichstrom vom Leitfähigkeitsgefäss fernzuhalten. Der Messtransformator war aus 0,8 mm starkem Kupferdraht in ähnlicher Weise gewickelt, wie es für den als Stromquelle dienenden bereits beschrieben ist. Die Sekundärspule erhält hier jedoch die gleiche Windungszahl wie die Primärspule. Die Spulen sind von Zeit zu Zeit angezapft, da es mit Rücksicht auf das gleichmässige Arbeiten des Hammerunterbrechers im allgemeinen besser ist, die Empfindlichkeit der Apparatur durch Aenderung des Uebersetzungsverhältnisses am Messtransformator zu regulieren. Die Eichkurven verlaufen nach Einführen des Messtransformators nicht mehr so linear wie vorher; der Einfluss auf die Titrationskurven ist aber nicht so gross, wie man zunächst anzunehmen geneigt ist. Das Gleiche gilt übrigens auch hinsichtlich des Vertauschens von Stromquelle und Messapparatur. Innerhalb des erforderlichen Bereiches arbeiten beide Anordnungen hinreichend linear.



A-B Messdraht
L Leitfähigkeitsgefäss
W Vergleichwiderstand
K Brückenkontakt
Mt Messtransformator
Th Thermokreuz
R Zusatzwiderstand
G Galvanometer
Tr Transformator (Stromquelle)
V Batterie
H Hammerunterbrecher
C Kondensator
I Ampèremeter
E Regulierwiderstand
S Schalter
P Steckkontakt
(zum wahlweisen Einschalten von visueller Messvorrichtung oder Telefon)

Fig. 7.

2. Versuche über die Messgenauigkeit.

Die Versuche sind mit und ohne Messtransformator gemacht, und zwar sowohl für die Ausschlagmethode als auch für die Ausgleichmethode.

Apparatur ohne Messtransformator;

(Phywe-Galvanometer; Phywe-Thermokreuz.)

a) Ausschlagmethode. Messungen ohne Thermostat.

Hierbei wurde der Brückenkontakt auf 500 mm gestellt und beobachtet, welcher Ausschlag beim Einschalten des Stromes entstand. Das Leitfähigkeitsgefäss war mit verdünnter Säure gefüllt und hatte etwa 123 Ohm Widerstand; im Vergleichswiderstand waren 200 Ohm gestöpselt. Die erhaltenen Ausschläge waren in vier Messungen nacheinander:

10,42 10,43 10,45 10,48 Einheiten der proportional $\sqrt{\text{Spannung}}$ geteilten Skala. Für die Zeichnung ergibt sich eine Unsicherheit von $\pm$ 0,3 mm, die ohne Bedeutung ist. Es sei bemerkt, dass die Temperatur während der Versuchsreihe um 0,1 Grad gestiegen war, dass also bei konstanter Temperatur die erreichbare Genauigkeit grösser ist.

b) Ausgleichmethode. Messungen ohne Thermostat.

Mit dem gleichen Gefäss und derselben Füllung wie eben beschrieben, wurde durch Verändern der Brückenstellung der Lichtzeiger auf den Skalenteil 9,70 eingestellt. Die dazu erforderlichen Stellungen des Brückenkontaktes waren bei vier Messungen nacheinander

491,2 491,6 491,4 491,3 mm.

Auch hier ist die Genauigkeit äusserst befriedigend; die Abweichung vom Mittelwert ist nur etwa $\pm$ 0,2 mm.

Apparatur mit Messtransformator.

(Galvanometer: Hartmann und Braun; Thermokreuz: Phywe)

a) Ausschlagmethode. Messungen ohne Thermostat.

Die folgenden Messungen zeigen, dass der Messtransformator die Genauigkeit der Einstellung günstig beeinflusst. Der Widerstand des Leitfähigkeitsgefässes war etwa 100 Ohm;

im Vergleichswiderstand waren 100 Ohm gestöpselt; das Minimum lag bei 503,7 mm.

Die Ausschläge bei gleichbleibender Brückenstellung (588 mm) waren in fünf aufeinanderfolgenden Messungen:

9,22 9,21 9,23 9,23 9,23 Skalenteile.

b. Ausgleichmethode; Messungen ohne Thermostat.

Die Brückenstellung, bei der mit dem unter a) benutzten Gefäss ein Ausschlag von 85 cm entstand, war in fünf aufeinanderfolgenden Messungen:

588,3 588,5 588,5 588,2 588,3 mm.

Bei diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass man mit schneller, aperiodischer Einstellung des Galvanometers vorteilhaft vor allem bei der Ausschlagmethode arbeitet; für die Ausgleichmethode ist es besser, eine etwas trägere Bewegung des Lichtzeigers zu erzielen. Man nimmt dafür den Zusatzwiderstand ganz oder teilweise heraus und erreicht damit einmal eine erhöhte Empfindlichkeit, die hier von Nutzen ist; ferner folgt das Instrument jetzt unbeabsichtigten kleinen Stromschwankungen nicht mehr so schnell. Die Einstellung wird dadurch leichter und sicherer.

Widerstandsmessungen.

Die Widerstands- und Leitfähigkeitsmessungen erfordern die Festlegung des Minimums selbst. Nach der visuellen Methode erfolgt das, indem man je einen Punkt rechts und links vom Minimum bestimmt, bei dem man den gleichen Ausschlag erhält. Beim Arbeiten mit der auf Seite 21 angegebenen Schaltung ist dann das Minimum das Mittel beider Brückenstellungen. Die visuelle Methode ist hier langwieriger als die akustische, kann aber mit Vorteil angewandt werden, wenn das Minimum im Telefon schlecht ist.

Es wurden Messungen sowohl mit als ohne Thermostat ausgeführt. Das Leitfähigkeitsgefäss war mit verdünnter Säure gefüllt; die Konzentrationen wurden so gewählt, dass Widerstände von etwa 26—2100 Ohm entstanden. Bei hohen Widerständen werden die Bedingungen für visuelle Bestimmungen ungünstig, da dann nur schwache Ströme durch den Messzweig fliessen; man muss dann relativ weit vom Minimum einstellen, um Ausschläge von genügender Grösse zu erhalten. Bei der Messung des Widerstandes von 2100 Ohm lagen die beiden Einstellungen bereits um etwa 75 cm auseinander. Die visuell und die akustisch gefundenen Werte stimmen in allen Fällen gut überein, wie die folgenden Tabellen zeigen.

Messungen ohne Thermostat.

Widerstand des Gefässes	ca. 26 Ohm		ca 2100 Ohm		ca. 440 Ohm
Vergleichswiderstand	30 Ohm		1700 Ohm		470 Ohm
Ausschläge in cm	51,0	57,5	28,0	26,0	74,0
Zugehörige Brückenstellungen in mm	486,0 440,5	494,0 432,5	947,0 168,0	926,5 188,9	655,0 304,0
Minimum visuell	463,2	463,2	557,5	557,7	484,5 mm
Minimum telefonisch	462,8 mm		557,5 mm		484,5 mm

Messungen mit Thermostat.

Bei diesen Messungen hatte das Leitfähigkeitsgefäss einen Widerstand von etwa 123 Ohm; das Minimum wurde zu Beginn und zu Ende der Messreihe mit dem Telefon bestimmt. Es ergaben sich die Werte:

vorher 381,3 mm, nachher 381,1 mm; Mittel 381,2 mm.

Tabelle.

Ausschlag cm	Zugehörige Brückenstellungen mm		Minimum mm
100	493,9	269,0	381,5
96	489,7	272,2	381,0
97	491,0	271,8	381,4
101	494,5	268,0	381,3
99	493,1	268,8	381,0
85	477,5	285,0	381,3
91	484,9	276,9	380,9
85	478,0	284,1	381,0
90	482,8	279,0	380,9
94	489,0	273,0	381,0

Das Mittel der visuellen Messungen ist 381,1 mm,
das der akustischen . . . . . 381,2 mm.

Ein Unterschied ist also praktisch nicht vorhanden; die beiden Methoden sind, was die Genauigkeit angeht, gleichwertig; in der Schnelligkeit ist hier aber die akustische Methode der

visuellen überlegen. Derartige Messungen sind aber auch nicht der eigentliche Zweck des visuellen Verfahrens, das vielmehr bei der Durchführung von Titrationen nach der Ausschlagmethode seine besonderen Vorteile bietet. —

In den folgenden Abschnitten sollen nun die Leitfähigkeitstitrationen nach den visuellen Methoden an Hand praktischer Beispiele besprochen werden. —

D. Anwendungen der Verfahren bei analytischen Untersuchungen.

1. Analysen mit der Detektorapparatur.

a) Silbernitrat und Rhodanammonium (18).

Als Stromquelle diente ein kleiner Induktionsapparat. Für die Rhodanbestimmungen wurden 20 ccm einer etwa 0,02-normalen Rhodanammoniumlösung in ein Leitfähigkeitsgefäss von der Widerstandskapazität 0,17 eingefüllt und auf das für das betreffende Gefäss normale Volumen von 60—70 ccm verdünnt; als Reagenslösung diente 0,2-normale Silbernitratlösung. Die Kurve wurde nach der Ausschlagmethode erhalten; sie steigt vor dem Aequivalenzpunkt langsam, nachher steil an. Der Knick lag bei 1,965 ccm Reagensverbrauch, während sich aus Vergleichstitrationen nach Volhard 1,970 ccm berechnete. Die Titration wurde aus den im allgemeinen Teil erörterten Gründen (vergl. S. 14) mit einem Anfangsausschlag (16 cm) begonnen.

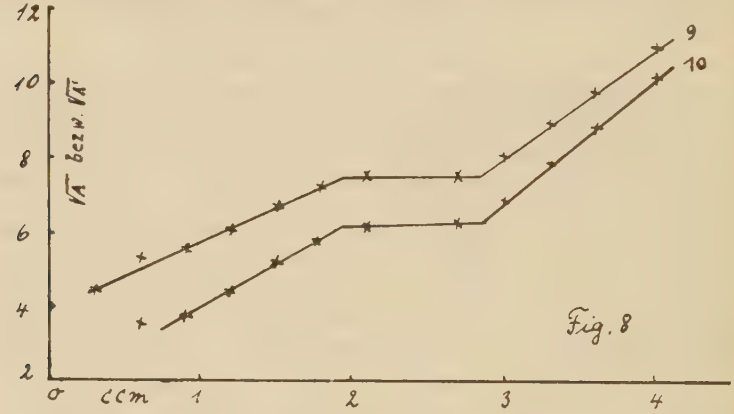
Zweckmässig ist es, vor Beginn der Titration die ungefähre Lage des Minimums mit dem Telefon zu bestimmen. Ein in der Messleitung angebrachter Steckkontakt gestattet es, mit einem Handgriff von der visuellen zur akustischen Messung überzugehen.

b) Bestimmung des Säuregehaltes von Gerblösungen.

Zu diesen Analysen wurde auch noch die Detektorapparatur verwandt, jedoch mit einem Gildemeisterschen Telefonsummer (19) als Stromquelle. Die zu untersuchenden Gerblösungen waren vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung übersandt worden, wo auch ihre Azidität zur Kontrolle mit den nach der Leitfähigkeitsmethode gefundenen Ergebnissen festgestellt worden war. Durch direkte Titration mit Indikatoren ist es nicht gut möglich, den Säuregehalt dieser Lösungen zu ermitteln, da sie gefärbt und trübe sind und durch Zusatz von Lauge allmählich tiefbraun und fast undurchsichtig werden. Diese Erscheinung erinnert äusserlich an

das Verhalten von Pyrogallollösungen, die im alkalischen Gebiet durch den Luftsauerstoff unter intensiver Braunfärbung oxydiert werden. Zu bemerken ist noch, dass die Titrationen durch das Auftreten von Polarisations-Spannungen gestört wurden; sie sind vor der Einführung des Messtransformators ausgeführt. Trotzdem waren die Analysen in relativ kurzer Zeit durchzuführen. Bei Verwendung eines Messtransformators sind zu einer Bestimmung nur etwa fünf Minuten erforderlich.

Die erhaltenen Kurven steigen zuerst an, verlaufen dann ein Stück etwas flacher, um dann entsprechend dem Laugenüberschuss wieder anzusteigen. (Fig. 8.) Der erste Abschnitt



des Diagramms ergibt den Säuregehalt, der zweite hängt vielleicht mit dem Gerbstoffgehalt der Lösungen zusammen. (20.) Beim Zeichnen der Kurven sind die durch Polarisation hervorgerufenen Ausschläge je nach ihrer Richtung zu dem abgelesenen Wert addiert oder von ihm subtrahiert worden, wenn auch diese Art der Korrektur wegen der Arbeitsweise des Detektors nur eine Annäherung bedeuten kann. Trotzdem waren die Kurven einigermassen befriedigend reproduzierbar. Die Titration wurde meistens mit einem Anfangsausschlag begonnen. Wie im allgemeinen Teil auseinandergesetzt, kann man bei Kurven der hier vorkommenden Form vorteilhaft die Ausschläge von der willkürlichen Anfangsstellung ab zählen, um den Schnittwinkel im Diagramm etwas günstiger zu gestalten. Das darf aber nur geschehen, wenn der erste Knick nicht zu früh liegt; es kann sonst vorkommen, dass er infolge des nun gebogenen Anfanges der Diagramme nicht hervortritt. Deutlich zeigt das der Vergleich der Kurven 11 und 12. (Fig. 9.) Bei der ersten sind die Ausschläge von der wahren,

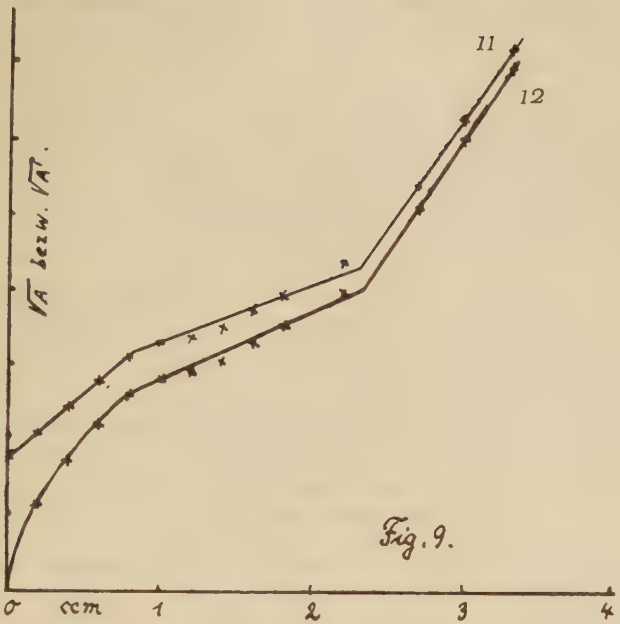


Fig. 9.

bei der zweiten von der willkürlichen Anfangsstellung ab gerechnet. Kurve 11 hat bei 0,77 ccm einen scharfen Knick, der bei Kurve 12 nicht hervortritt. Von den zahlreichen Kurven sind Nr. 9—12 als Beispiele gezeichnet; von einigen weiteren sind nur die Ergebnisse angegeben.

Tabellen zu den Analysen der Gerblösungen.

1. Gerblösung „3". Anfangsausschlag 17,9 cm. Kurven 9 und 10. Es wurden 2 ccm der Lösung, auf ein passendes Volumen verdünnt, in das Leitfähigkeitsgefäss eingefüllt und mit 0,2-normaler Natronlauge titriert.

In der Tabelle bedeutet:

ccm: die Reagensmenge in Kubikzentimetern,
Abl.: den abgelesenen Ausschlag in Zentimetern,
Pol.: die Korrektur für den Polarisations-Ausschlag,
A: den Ausschlag, aus den beiden vorhergehenden Daten berechnet; er ist von der wahren Ruhelage ab gezählt;
$\sqrt{A}$: ist die in das Diagramm einzutragende Grösse; (Kurve 9).
A': ist der von der willkürlichen Ruhelage ab gezählte Ausschlag;
$\sqrt{A'}$: ist in diesem Falle die in das Diagramm einzutragende Grösse; Kurve 10).

ccm	Abl.	Pol.	A	Kurve 9 $\sqrt{A}$	A'	Kurve 10 $\sqrt{A'}$	Bemerkungen
0	24,5	—6,6	17,9	4,23	0	0	Lösung hellbraun
0,3	27,3	—7,8	19,5	4,42	1,6	1,26	
0,6	38,2	—8,2	30,0	5,47	12,1	3,48	
0,9	40,5	—9,2	31,3	5,50	13,4	3,66	
1,2	47,4	—10,7	36,7	6,06	18,8	4,34	
1,5	54,8	—9,2	45,6	6,75	27,7	5,22	
1,8	62,5	—11,6	50,9	7,14	33,0	5,74	
2,1	67,0	—11,6	55,4	7,44	37,5	6,13	Lösung wird schnell dunkler
2,71	55,8	+1,4	57,2	7,57	39,3	6,27	Olivbraun?
3,0	62,0	+2,7	64,7	8,04	46,8	6,84	
3,32	74,8	+3,6	78,4	8,86	60,5	7,78	
3,6	91,0	+4,1	95,1	9,76	77,2	8,79	fast undurchsichtig
4,0	115,0	+3,2	118,2	10,88	100,3	10,15	

Knick: 1,95 ccm 0,193-normale Lauge = 1,13% Essigsäure; erwarteter Wert: 1,1%.

2. Gerblösung „1". 5 ccm. Anfangsausschlag 11,8 cm. Kurven 11 und 12.

ccm	Abl.	Pol.	A	Kurve 11 $\sqrt{A}$	A'	Kurve 12 $\sqrt{A'}$	Bemerkungen
0	11,8	0	11,8	3,44	0	0	Lösung hellgelb
0,2	16,6	0	16,6	4,07	4,8	2,19	
0,4	23,4	0	23,4	4,84	11,6	3,41	
0,6	31,1	0	31,1	5,58	19,3	4,39	
0,8	38,6	0	38,6	6,22	26,8	5,17	dunkler
1,0	43,6	—0,4	43,2	6,57	31,4	5,60	
1,2	45,6	—0,6	45,0	6,71	33,2	5,76	
1,4	51,5	—2,9	48,6	6,98	36,8	6,07	
1,6	59,6	—4,1	55,5	7,45	43,7	6,61	
1,8	66,4	—4,1	62,3	7,90	50,5	7,10	fast undurchsichtig
2,2	75,0	—1,5	73,5	8,56	61,7	7,85	
2,7	119,6	—1,5	118,1	10,88	106,3	10,31	
3,0	160,6	—1,5	159,1	12,61	147,3	12,14	
3,31	210,6	—1,5	209,1	14,44	197,3	14,04	

Knick: 0,77 ccm 0,193-normale Lauge = 1,13% Essigsäure; erwarteter Wert: 0,12%.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Gerblösung 1: Gefunden 1,13%, 1,13%, 1,06%, Mittel: 1,11%. Vom Kaiser-Wilhelm-Institut mitgeteilt: 1,1%. Gerb-

lösung 3: Gefunden 0,17%, 0,18%. Vom Kaiser-Wilhelm-Institut mitgeteilt: 0,12%.

2. Analysen mit der Thermokreuz-Apparatur.

Als Stromquelle diente von nun ab der S. 19 beschriebene Transformator in Verbindung mit einem Hammerunterbrecher mit Wolframkonkakten; als Messinstrumente dienten Spiegelgalvanometer und Thermokreuz von den Göttinger Physikalischen Werkstätten. —

a) Fällungsanalyse:

Titration von Rhodanammonium mit Silbernitrat. (18). Das Wesentliche über diese Titration ist bereits S. 25 gesagt. Um die Notwendigkeit eines Anfangsausschlages bei dieser Bestimmung zu zeigen, wurden Analysen sowohl mit als auch ohne Anfangsausschlag gemacht. Ohne Anfangsausschlag erhält man statt des erwarteten Ergebnisses von 1,97 ccm nur 1,84 ccm. Schon mit 8 cm Anfangsausschlag ergibt sich aber der Reagensverbrauch, der auch durch Titration nach Volhard gefunden wurde. Die Verhältnisse sind aus den Kurven 13 und 14 zu ersehen. (Fig. 10.) Bei Kurve 13

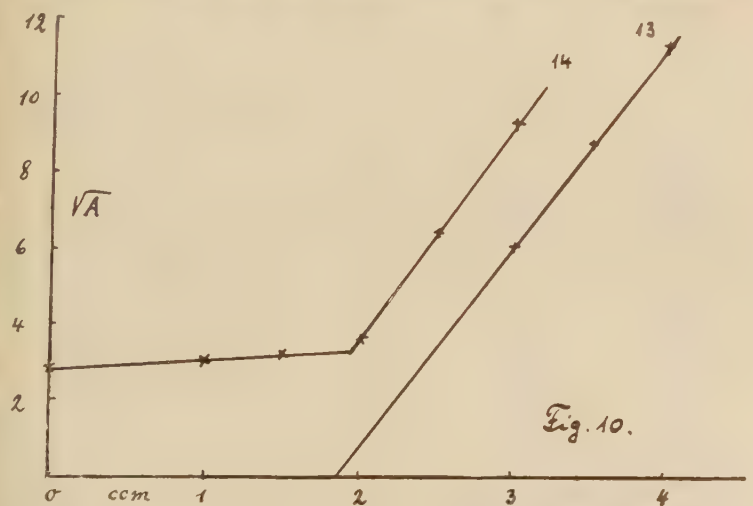


Fig. 10.

(ohne Anfangsausschlag aufgenommen) hätte bei 1 ccm Reagenszusatz ein Ausschlag von 0,1 cm entstehen müssen, bei 1,5 ccm ein solcher von 0,35 cm. Nur der zweite liegt im Empfindlichkeitsbereich der Anordnung, eignet sich aber wegen seiner Kleinheit doch nicht zur Messung.

Für die praktische Anwendung der Methode ergibt sich die Notwendigkeit eines Anfangsausschlages bei Titrationen mit anfänglich geringen Leitfähigkeitsänderungen. (Vergl. auch Allgem. Teil, S. 14.)

Tabellen zu den Rhodanbestimmungen.

Es wurden stets 2 ccm annähernd 0,2-normale Rhodanammoniumlösung einpipettiert, auf etwa 60 ccm verdünnt und mit einer 0,196-normalen Silbernitratlösung titriert. Die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefässes war 0,17.

Tabelle zu Kurve 13. Analyse ohne Anfangsausschlag.

Reagensmenge ccm	Ausschlag A cm	$\sqrt{A}$	
0	0	0	Vergleichswiderstand 200 Ω Minimum: 714 mm
1,0	0	0	
1,5	0	0	Knick gef. 1,84 ccm,
2,0	0	0	erwartet 1,97 ccm.
3,0	38,5	6,21	
3,5	78,3	8,83	
4,01	130,5	11,43	

Tabelle zu Kurve 14. Analyse mit 8 cm Anfangsausschlag.

Reagensmenge ccm	Ausschlag A cm	$\sqrt{A}$	
0	8,0	2,83	Vergleichswiderstand 200 Ω Minimum 711 mm.
1,0	9,0	3,00	
1,49	10,3	3,21	Knick gef. 1,97 ccm,
2,0	13,0	3,63	erwartet 1,97 ccm.
2,5	41,8	6,46	
3,0	88,5	9,41	

b) Azidimetrie. Titration von Schwefelsäure mit Natronlauge. (21.)

Bei der Neutralisation einer starken Säure fällt die Leitfähigkeit zu Anfang sehr stark ab, da die gut leitenden Wasserstoffionen verbraucht werden und an ihre Stelle das langsamer wandernde Kation der Lauge tritt. Will man ein getreues Bild

des Leitfähigkeitsverlaufes erhalten, so muss man die Titration mit einem grossen Anfangsausschlag beginnen. (Fig. 11.)

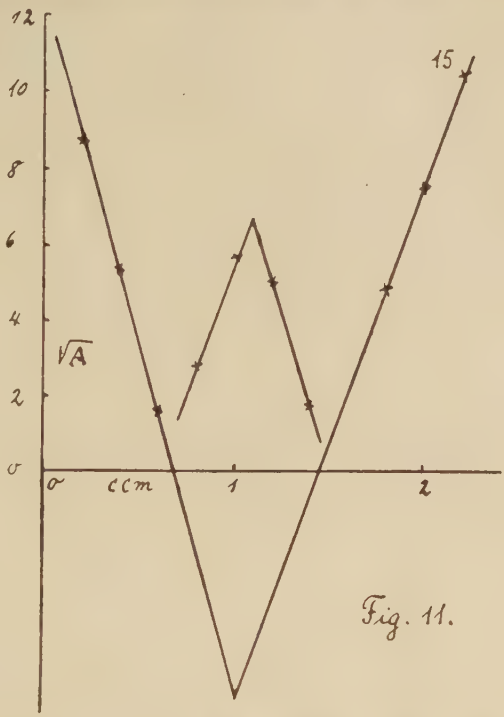


Fig. 11.

In dem durch Kurve 15 gegebenen Beispiel wurden 10 ccm einer etwa 0,02-normalen Schwefelsäure in das Leitfähigkeitsgefäss von der Widerstandskapazität 0,17 einpipettiert und auf etwa 60 ccm verdünnt; dann wurde ein Anfangsausschlag von 180,5 cm eingestellt. Ein Reagenszusatz von 0,2 ccm 0,2-n Lauge bewirkte bereits eine Abnahme des Ausschlages um mehr als 100 cm. Bei einer Reagensmenge von 0,6 ccm war die Leitfähigkeit bereits nahe an dem Wert, der bei der gewählten Brückenstellung das Minimum geben musste, ohne dass aber das Minimum der Leitfähigkeit, d. h. der Aequivalenzpunkt, bereits erreicht worden wäre. Da die Brückenstellung bei der Ausschlagmethode konstant bleibt, erfolgt bei weiterem Reagenszusatz ein Wiederansteigen des Ausschlages. Der Punkt, bei dem die Brückenstellung gerade dem Widerstand der Lösung entspricht, wird nach dem Ueberschreiten des Neutralpunktes noch ein zweites Mal erreicht; die Ausschläge werden infolgedessen wieder kleiner,

erreichen einen Minimalwert, um danach in normaler Weise anzusteigen. Im Diagramm ist der Aequivalenzpunkt durch Verlängern des ersten absteigenden und letzten aufsteigenden Teiles bis zum Schnittpunkt gefunden. Man kann auch den Schnittpunkt der beiden mittleren Geraden nehmen, wenn diese durch eine hinreichende Zahl von Punkten genau genug festgelegt sind. — Die Ursache des W-förmigen Verlaufes der Kurve ist die zu geringe Widerstandskapazität des verwandten Leitfähigkeitsgefässes. Es steht aber eine Reihe von Auswegen zur Verfügung, mit deren Hilfe man einen normalen Verlauf der Kurve trotzdem erzielen kann. Bei der Empfindlichkeit des verwendeten Galvanometers und des Thermokreuzes ist es nicht möglich, einen hinreichend grossen Ausschlag einzustellen, was das einfachste Mittel zum Vermeiden des W-förmigen Kurvenverlaufes wäre; sehr wohl ist das aber zu erreichen, wenn man die Empfindlichkeit des Messinstrumentes durch einen Widerstand auf einen geeigneten Betrag herabsetzt. Man kann dann den Brückenkontakt weit genug zur Seite schieben, ohne dass der Ausschlag die Länge der Skala übersteigt. Dabei kann es aber vorkommen, dass das Thermokreuz überlastet wird; dieses Verfahren ist daher nicht sehr zu empfehlen. Man kann aber den Arbeitsstrom schwächen, indem man ein anderes Transformationsverhältnis einschaltet oder einen schwächeren Primärstrom benutzt; ferner kann man einen grösseren Vergleichswiderstand einschalten, und schliesslich kann man der Lösung einen Elektrolyten zusetzen, der sich nicht an der Reaktion beteiligt und keine anderen Störungen hervorruft. Die beiden letzten Wege sind in einem späteren Abschnitt bei der Titration des zweiwertigen Eisens an Hand einiger Beispiele gezeigt. — (S. 38.)

Zur Kontrolle der Leitfähigkeitstitrationen wurde die Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert, und zwar eine 0,2-normale Säure, aus der durch Verdünnen die 0,02-normale hergestellt worden war. Die Ergebnisse stimmen gut überein.

Die Titrationen wurden auch nach der Ausgleichmethode ausgeführt. Einpipettiert waren 15 ccm 0,02 normale Säure; nach jedem Reagenszusatz wurde auf einen Ausschlag von 51 cm eingestellt. Für das Thermokreuz ist es gleichgültig, ob man rechts oder links vom Minimum einstellt. Mit allzu grosser Genauigkeit braucht man bei den Messungen nicht zu verfahren; denn keine Fehler, die man bei der einzelnen Einstellung macht, werden gegebenenfalls durch die graphische Darstellung ausgeglichen. Durch das schnellere Arbeiten werden erfahrungsgemäss grössere Fehlerquellen vermieden, ins-

besondere Temperaturschwankungen und Ungleichmässigkeiten im Arbeiten des Unterbrechers.

Die Ergebnisse der Titrationen sind:

Ausschlagmethode: 1,015 ccm. Erwartet: 1,013 ccm.
Ausgleichmethode: 1,520 ccm. Erwartet: 1,518 ccm.

Eine nennenswerte Differenz ist nicht vorhanden.

Tabelle zu Kurve 15.

10 ccm 0,02-n. Schwefelsäure, mit 0,2-normaler Natronlauge titriert. Ausschlagmethode.

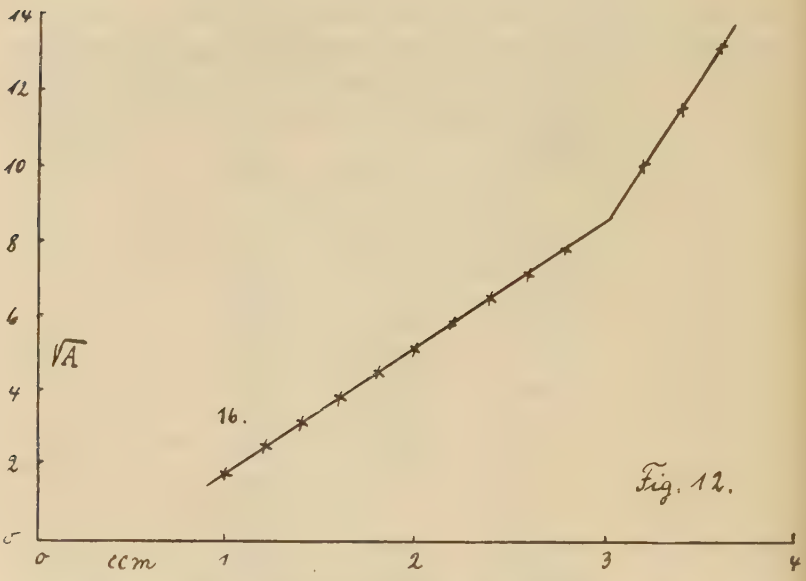
Reagensmenge ccm	Ausschlag A cm	$\sqrt{A}$
0,0	180,5	13,45
0,2	76,5	8,75
0,4	29,0	5,39
0,6	2,5	1,58
0,8	8,0	2,83
1,0	32,5	5,70
1,2	25,5	5,05
1,4	3,0	1,73
1,6	4,5	2,12
1,81	23,8	4,88
2,0	57,0	7,55
2,21	110,0	10,50

Vergleichswiderstand 300 Ω.
Knick gef. 1,015 ccm; erwartet: 1,013 ccm.

Titration von Essigsäure (22).

Als Beispiel für die Titration relativ schwacher Säuren wurde die Bestimmung von Essigsäure durchgeführt. Als Kontrolle diente eine Leitfähigkeitstitration mit dem Telefon als Nullinstrument. Dabei hat sich wieder gezeigt, dass die visuelle Methode der akustischen an Genauigkeit nicht nachsteht. Die Kurven sind gut reproduzierbar. Auch hier wurden Ausschlagmethode und Ausgleichmethode angewandt. Zu einer Bestimmung wurden 15—30 ccm 0,02-normale Essigsäure in das Gefäss mit der Widerstandskapazität 0,17 eingefüllt und mit einer etwa 0,2-normalen Natronlauge titriert. Bei

der ersten Titration wurde nach der Ausschlagmethode für 15 ccm Essigsäure der Knick bei 1,525 ccm gefunden; 30 ccm ergaben in völliger Uebereinstimmung damit nach der Telefonmethode einen Reagensverbrauch von 3,050 ccm. Die Titration nach der Ausgleichmethode ergab Werte, die mit den nach der Ausschlagmethode erhaltenen völlig übereinstimmten. (Fig. 12.)



Nach jedem Reagenszusatz trat eine kleine Polarisationsspannung auf, die jedoch schnell wieder verschwand und keinerlei Störung verursachte.

Tabelle zu Kurve 16.

Ausschlagmethode; einpipettiert 30 ccm 0,02-normale Essigsäure; Vergleichswiderstand 1700 Ω; Minimum: 499 mm. Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefässes: 0,17.

Reagensmenge:	0,0	1,0	1,2	1,408	1,6	1,8	2,0 ccm
Ablesung:	0,0	1,79	2 52	3,16	3,81	4,48	5,12
Reagensmenge:	2,2	2,41	2,606	2,8	3,2	3.4	3,6 ccm
Ablesung:	5,88	6,51	7,12	7 74	10,04	11,52	13,16

Knick gefunden bei 3,01 ccm.

Bestimmung von Essigsäure und Schwefelsäure gleichzeitig. (23.)

Die Bestimmung von zwei Säuren nebeneinander ist nach der Leitfähigkeitsmethode möglich, wenn die Dissoziationskonstanten beider Säuren genügend voneinander verschieden sind. Es wird dann praktisch zuerst nur die starke, danach die schwache Säure neutralisiert. Im vorliegenden Falle erfolgt zuerst ein starker Abfall der Leitfähigkeit, der durch die Neutralisation der Schwefelsäure hervorgerufen wird; während der Neutralisation der Essigsäure steigt die Leitfähigkeitskurve mässig, zum Schluss durch den Ueberschuss an Lauge steil an. Die Bestimmung wurde nach der Ausgleichmethode vorgenommen; als Kontrolle diente eine Titration nach der Telefonmethode. Beide hatten das gleiche Ergebnis: Die Knicke der Kurve 17 (Fig. 13.) liegen bei 0,92 und 3,03 ccm. Die Telefonmethode lieferte genau dieselben Werte. Es entfallen also auf Schwefelsäure 0,92 ccm, auf Essigsäure 2,11 ccm 0,2-n Natronlauge. Einpipettiert waren 10 ccm einer etwa 0,02-normalen Schwefelsäure und 20 ccm einer etwa 0,02-normalen Essigsäure. — Eine derartige Titration zweier

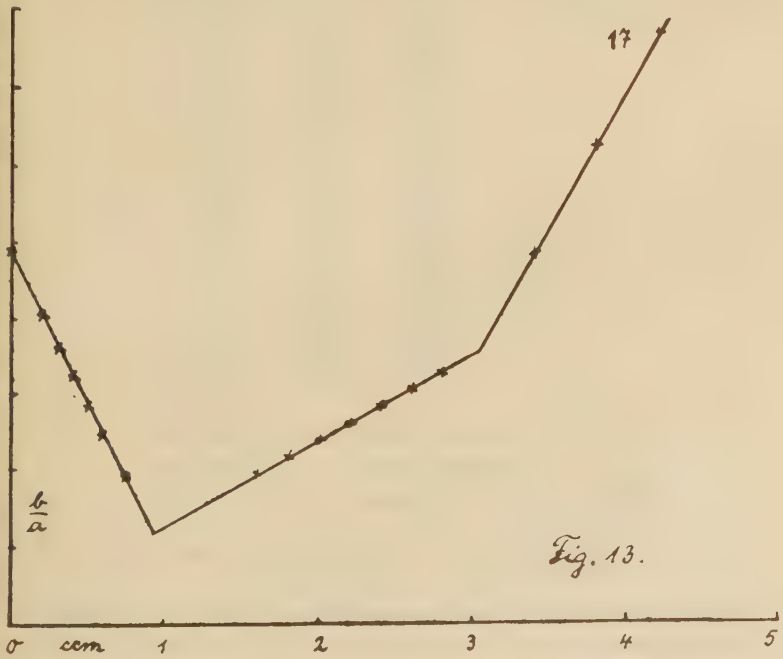


Fig. 13.

Säuren nebeneinander ist nach den klassischen Methoden höchstens in wenigen Ausnahmefällen möglich. Im vorliegenden Falle müsste man mit Phenolphtalein die Summe der Säuren feststellen und die Schwefelsäure gravimetrisch bestimmen; oder man könnte die Essigsäure abdestillieren und im Destillat titrieren. Beide Arbeitsweisen würden Stunden in Anspruch nehmen, während die Leitfähigkeitstitration nur einige Minuten dauert und für viele Zwecke hinreichend genaue Ergebnisse gibt.

Tabelle zu Kurve 17.

Gleichzeitige Bestimmung von Schwefelsäure und Essigsäure nach der Ausgleichmethode. — Der Vergleichswiderstand betrug 240 Ohm; das Minimum lag bei 522 mm; eingestellt wurde auf einen Ausschlag von 33 cm. Die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefässes war 0,17.

Reagensmenge ccm	Brückenabschnitt linker a	rechter b	$\frac{b}{a}$
0	41,90	58,10	1,386
0,2	45,12	54,87	1,215
0,3	47,18	52,82	1,120
0,4	48,85	51,15	1,046
0,5	50,93	49,07	0,965
0,6	52,95	47,05	0,890
1,6	55,90	44,10	0,790
1,8	54,60	45,40	0,831
2,0	53,32	46,68	0,876
2,21	52,13	47,87	0,919
2,4	50,90	49,10	0,966
2,6	49,75	50,25	1,010
2,8	48,73	51,27	1,051
3,4	42,25	57,75	1,367
3,8	37,63	62,37	1,649
4,2	34,05	65,95	1,935

Gefunden: Summe der Säuren: 3,03 ccm
Schwefelsäure: 0,92 ccm
Differenz für Essigsäure: 2,11 ccm.

c) Oxydationsreaktion: Bestimmung des zweiwertigen Eisens mit Kaliumbichromat.

Die Bestimmung des zweiwertigen Eisens mit Kaliumbichromat hat vor der Bestimmung mit Kaliumpermanganat den

Vorteil, dass man ohne Weiteres in salzsaurer Lösung arbeiten kann; der Nachteil aber ist, dass sich bis jetzt noch kein wirklich guter Indikator für diese Titration hat finden lassen, den man der Lösung direkt zusetzen könnte. Man ist daher auf das Tüpfeln angewiesen. In der Leitfähigkeitstitration bietet sich ein Weg, bei dem diese Unannehmlichkeit vermieden wird.

Die Reaktion, die durch die Leitfähigkeitsmessungen verfolgt wird, geht vor sich nach der Gleichung

$$6Fe^{\cdot\cdot} + Cr_2O_7'' + 14H^{\cdot} = 6Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O.$$

Bestimmend für den Verlauf der Leitfähigkeitskurve ist dabei in erster Linie das Verschwinden der Wasserstoffionen; dadurch sinkt die Leitfähigkeit schnell ab. Mit dem Augenblick, wo alles zweiwertige Eisen oxydiert ist, hört auch der Verbrauch von Wasserstoffionen auf, und nun bestimmt nur noch der Zusatz von überschüssigem Kaliumbichromat den weiteren Verlauf der Kurve. Die Leitfähigkeitsänderungen durch den Ausfall der Wasserstoffionen sind recht erheblich, und es können leicht ähnliche Fälle vorkommen, wie bei der Titration starker Säuren (vergl. Fig. 11) nach der Ausschlagmethode, wo das Minimum während der Titration überschritten wird. Die Folge ist ein Wiederansteigen der Analysenkurve, ohne

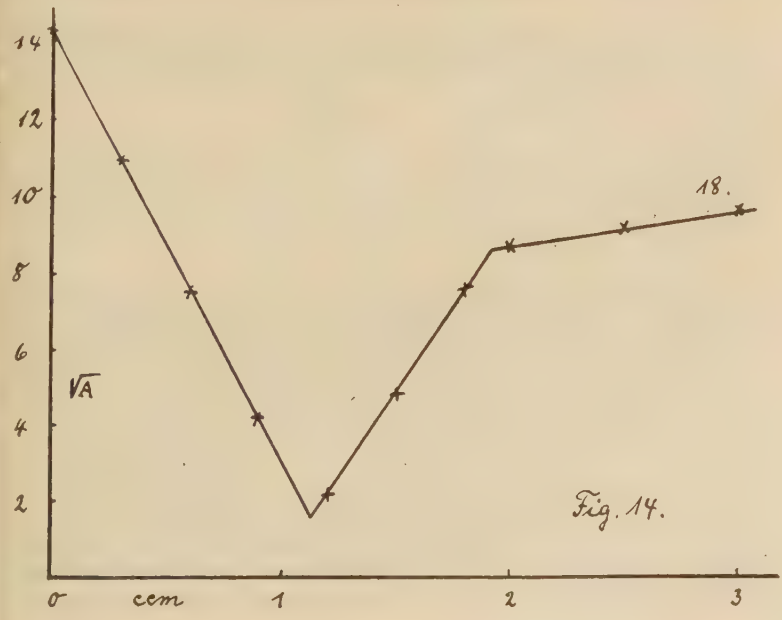


Fig. 14.

dass der entstandene Knick für die chemische Reaktion irgend eine Bedeutung hätte. (Siehe Kurve 18, Fig. 14.) Nach dem Ende der Oxydation ändert sich die Leitfähigkeit der Lösung nur noch wenig, und zwar umso weniger, je mehr Wasserstoffionen in der Lösung noch vorhanden sind. Gegen deren Leitvermögen ist die Aenderung der Leitfähigkeit durch die Reaktion zwischen der kleinen Menge überschüssig zugesetzter Kaliumbichromatlösung und der Salzsäure so gering, dass ein steiler Anstieg der Kurve zum Schluss nicht erfolgt. Bei grösserem Säureüberschuss verläuft das letzte Stück des Diagramms praktisch parallel der Abszissenachse.

Im Falle der Kurve 18 enthielt die titrierte Ferrosulfatlösung etwa das $1^1/_2$ fache der berechneten Menge Salzsäure. Zum Schluss findet hier noch ein ziemlich flacher Anstieg statt.

Die Konzentration der salzsauren Ferrosulfatlösung war so bemessen, dass zu jeder Bestimmung 2 ccm einpipettiert werden konnten; die Kaliumbichromatlösung war etwa 0,2-normal.

Tabelle zu Kurve 18.

Der Vergleichswiderstand betrug 50 Ohm, der Widerstand des Gefässes etwa 35 Ohm. Widerstandskapazität des verwandten Gefässes: 0,17. Unter „Ablesungen“ sind die Wurzeln aus den Ausschlägen angegeben.

Reagensmenge:	0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	2,0	2,5	3,0	ccm
Ablesungen:	14,3	10,9	7,42	4,12	2,12	4,74	7,55	8,66	9,17	9,55	

Das Ende der Reaktion wird durch den zweiten Knick angezeigt. Eine solche Kurvenform ist aber unrationell, und es soll nun gezeigt werden, wie sie sich vermeiden lässt. An früherer Stelle sind die dazu möglichen Wege bereits angegeben. (S. 32.) Hier werden zwei Mittel angewandt: einmal das Versetzen der Lösung mit überschüssiger Elektrolytlösung — in diesem Falle ist dazu Salzsäure geeignet — ferner das Einschalten eines grösseren Vergleichs-Widerstandes. Den Einfluss dieser Massnahmen zeigen die Kurven 19 und 20, (Fig. 15.) bei denen die Lösung etwa die doppelte Menge Salzsäure enthielt als bei Kurve 18. Der Einfluss der Säure gibt sich auch in dem flachen Verlauf des letzten

Stückes des Diagrammes zu erkennen. Bei Kurve 19 betrug der Vergleichswiderstand 50 Ohm, bei Kurve 20 dagegen 1000 Ohm. Die letzte Kurve ist ganz flach. Durch geeignete Wahl des Vergleichswiderstandes lassen sich alle Uebergänge

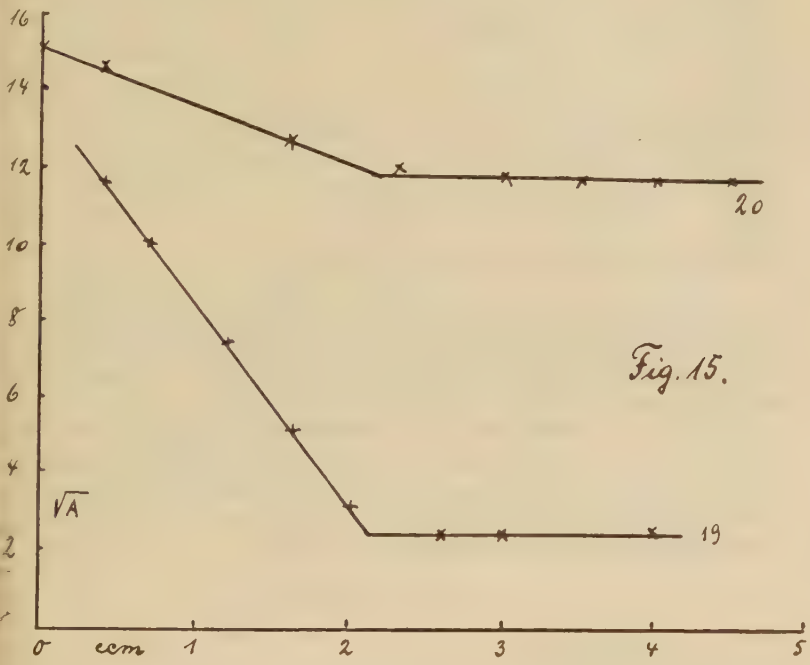


Fig. 15.

zwischen den Kurven 18 und 20 erzielen. — Nachdem diese Versuchsreihe abgeschlossen war, konnte zu den eigentlichen Titrationen übergegangen werden. Zur Kontrolle wurden einige Bestimmungen nach der Tüpfelmethode ausgeführt, die für 2 ccm Ferrosulfatlösung einen Reagensverbrauch von 2,05 ccm ergaben. Die Leitfähigkeitstitrationen stimmen damit völlig überein.

Bei den Bestimmungen nach der Ausschlagmethode ist es nun nicht erforderlich, die Titration wirklich mit einem Anfangsausschlag zu beginnen. Titriert man ohne Anfangsausschlag, so erhält man im Diagramm nur ein umgekehrtes

Bild, d. h. statt des Abfallens ergibt sich ein Ansteigen der Kurve. Als Beispiel hierfür diene Kurve 21. (Fig. 16.)

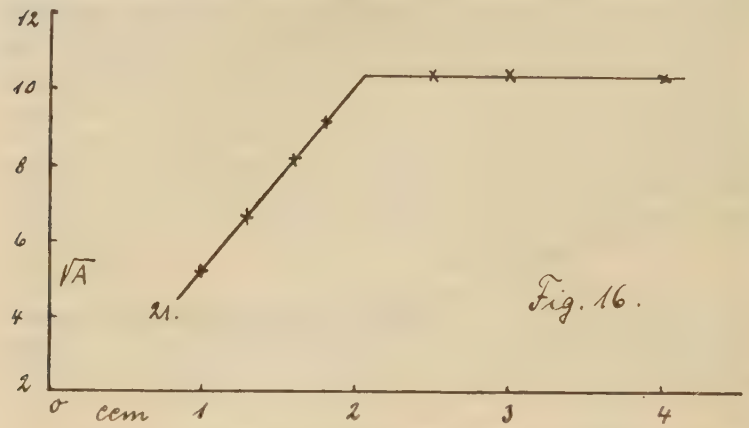


Fig. 16.

Störend bemerkbar nach jedem Reagenszusatz machte sich eine verhältnismässig starke Polarisationsspannung, die nur langsam nachliess. (24.) Die Richtigkeit der Ergebnisse litt zwar nicht darunter, jedoch wurde die Dauer einer Analyse verlängert, da immer erst das Absinken der Spannung abgewartet werden musste, ehe der Ausschlag festgestellt werden konnte. Das war der Anlass dazu, nach Abhilfe zu suchen, die sich in dem Messtransformator fand. Er wurde aber bei den Eisenbestimmungen noch nicht verwandt.

Zusammenstellung der Kurven.

1. Vorversuche.

Kurve 18: Titration in schwach saurer Lösung; Ausschlagmethode.

Kurve 19: Titration in stärker saurer Lösung; Ausschlagmethode. Vergleichswiderstand 50 Ohm.

Kurve 20. Wie 19, jedoch 1000 Ohm Vergleichswiderstand.

2. Quantitative Bestimmungen.

Kurve 21. Ausschlagmethode ohne Anfangsausschlag.

Ausserdem wurde die Titration auch nach der Ausgleichmethode vorgenommen. Alle Bestimmungen ergaben 2,05 ccm Reagensverbrauch.

Es wurde auch untersucht, ob Mangan die Eisenbestimmung stört; dazu wurde die Ferrosulfatlösung mit 5—20% Mangansulfat versetzt. Eine Störung machte sich nicht bemerkbar.

Tabellen zu den Kurven 18—21.

In den folgenden Tabellen sind nur die Reagensmenge und die Wurzeln aus den Ausschlägen aufgeführt, wie sie sich bei Verwendung einer entsprechend geteilten Skala ergeben. Alle Bestimmungen geschahen mit einem Gefäss von der Widerstandskapazität 0,17.

Kurve 18. Tabelle siehe S. 38. Die Lösung erhielt nur eine kleine Menge Salzsäure.

Kurve 19. Lösung stärker sauer; Vergleichswiderstand 50 Ohm. Widerstand des Gefässes: 20 Ohm; Ausschlagmethode.

Reagensmenge:	0,0	0,4	0,7	1,2	1,62	2,0	2,6	3,0	4,0 ccm
Ablesung:	14,3	11,8	10,1	7,5	5,1	3,2	2,45	2,45	2,4

Kurve 20. Lösung wie die vorige; Vergleichswiderstand 1000 Ohm. Ausschlagmethode.

Reagensmenge:	0,0	0,4	1,6	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0 ccm
Ablesung:	15,1	14,65	12,8	12,12	11,95	11,8	11,8	11,9

Kurve 21. Vergleichswiderstand: 60 Ohm. Säuregehalt der Lösung wie bei Kurve 19 u. 20.

Reagensmenge:	0,0	1,0	1,3	1,6	1,8	2,5	3,0	4,0 ccm
Ablesung:	0	5,25	6,75	8,25	9,21	10,45	10,5	10,35

Knick bei 2,04 ccm.

3. Apparatur mit Messtransformator.

Zur restlosen Beseitigung der bei der letzten Untersuchung beobachteten Störungen wurde nun der Seite 21 beschriebene Messtransformator eingebaut. Die Verringerung der Empfindlichkeit, die dadurch eintritt, ist nicht sehr erheblich. Die Seite 23 mitgeteilten Versuche zeigen, dass die Reproduzierbarkeit der Ausschläge und der Einstellungen sehr gut ist. Statt des Phywe-Galvanometers wurde hier und bei den folgenden Versuchen eines von Hartmann und Braun benutzt. Um aperiodische Einstellung des Lichtzeigers zu erreichen, wurde zu dem Thermokreuz (Phywe) noch ein Widerstand von 430 Ohm zugeschaltet. Trotzdem ist für manche Zwecke die Empfindlichkeit der Apparatur noch reichlich gross, sodass man Leitfähigkeitsgefässe mit kleineren Elektroden verwenden kann.

a) Versuche über die Analyse der Milch. (25)

Der Zweck der folgenden Versuche war, festzustellen, ob durch die Leitfähigkeitstitration die Analyse der Milch vereinfacht werden könne. Es war in allen Fällen erforderlich, mit Messtransformator zu arbeiten, da erhebliche Polarisationsspannungen auftraten. Die Titration geschah in einem Leitfähigkeitsgefäss von der in Fig. 4 gezeichneten Form, das aber nur zwei kleine Elektroden (je etwa 0,7 qcm) hatte. Bei einer Füllung von 15 ccm war seine Widerstandskapazität 0,84. Es wurden stets 15 ccm Milch einpipettiert; als Reagentien dienten normale und halbnormale Natronlauge. Verdünnen darf man die Milch bei der Bestimmung der Azidität nicht, da dann Hydrolyse die Ergebnisse fälschen würde. Die Neutralisationskurve der untersuchten Milchprobe hatte zwei Knicke; bei frischer Milch entsprach der erste dem Umschlagspunkt von Phenolphtalein. Die Bedeutung des zweiten müsste durch besondere Untersuchungen geklärt werden. Wie das Verdünnen der Milch mit Wasser wirkt, zeigt der Vergleich der Kurven 22 und 23. (Fig. 17.)

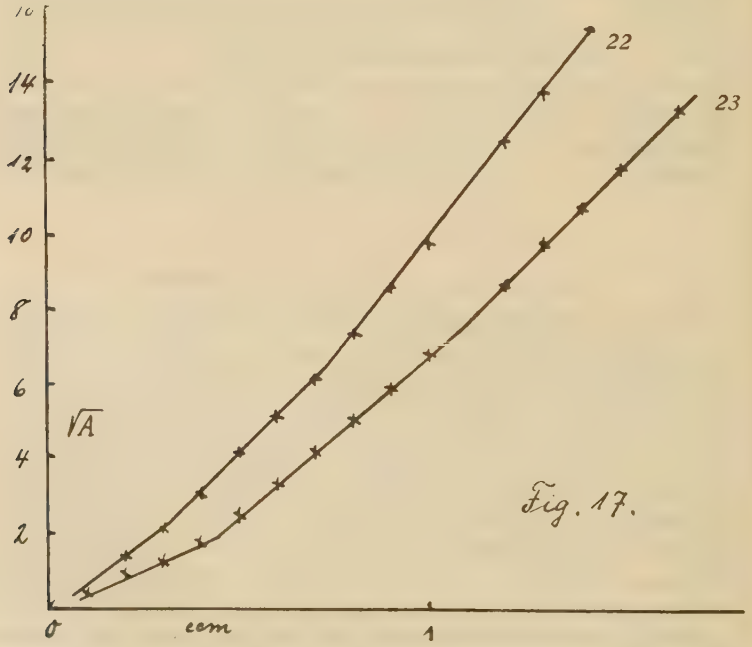


Fig. 17.

In beiden Fällen waren 15 ccm Milch einpipettiert, im zweiten jedoch ausserdem 45 ccm Wasser. Der Laugenverbrauch

stieg dadurch um ein Drittel. Die Natronlauge war etwa 1-normal. — Mit zunehmendem Alter der Milchprobe änderte sich auch das Aussehen der Titrationskurve. Bei mehrere Tage alter, dicker Milch ergab sich das Bild der Kurve 24. (Fig. 18.) Die Vergleichstitration mit Phenolphtalein als Indi-

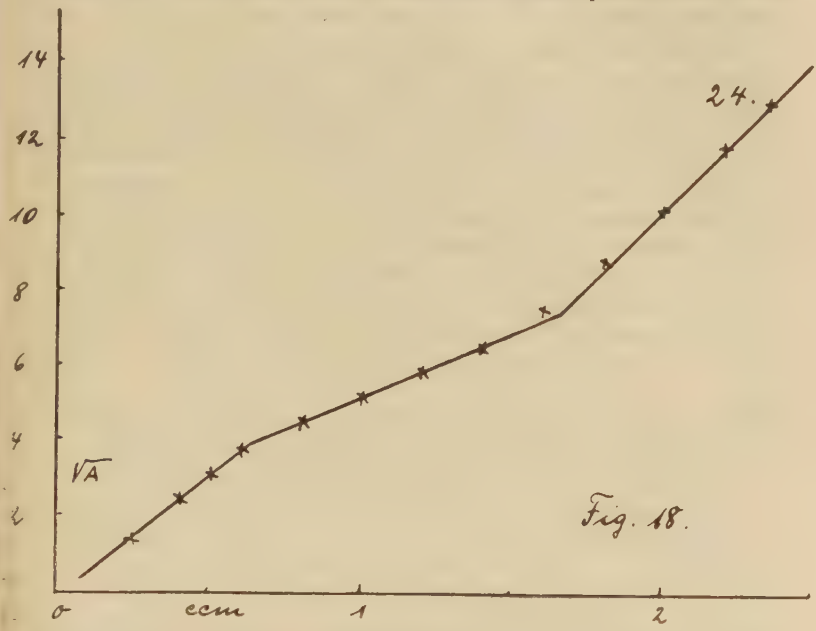


Fig. 18.

kator ergab einen Umschlagspunkt, der etwa in der Mitte des zweiten Titrationsabschnittes lag. In einem Zwischenstadium ergaben sich Kurven ohne Knick.

Auch eine Probe feinfiltrierter Milch wurde titriert, ohne dass sich bei diesem einmaligen Versuch ein Vorteil gezeigt hätte. — Die Titration von Milch mit Salzsäure lieferte keine Kurven mit einwandfrei hervortretenden Knickpunkten.

Bestimmung des Chlorgehaltes der Milch. (18.)

Die Milchasche enthält 15% Chlor, und da die Milch im Mittel 0,75% Asche enthält, ist der Gehalt der Milch an Chlor etwa 0,11%. (26.) Gravimetrisch wurden in der Asche von 5 ccm Milch 5,30 und 5,35 mg Chlor gefunden. Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dass 5 ccm Milch mit Natriumkarbonat versetzt und eingedampft wurden. Der Rückstand wurde verascht. In der erhaltenen Asche wurde das Chlor mikrogravimetrisch als AgCl bestimmt.

Zur Leitfähigkeitstitration wurden 5 ccm Milch auf etwa

60 ccm verdünnt und mit 0,196-normaler Silbernitratlösung titriert. Man erhält dann aber zu hohe Werte, nämlich etwa 6,5 mg Chlor in 5 ccm; bei Zusatz von etwas Salpetersäure ergaben sich aus den Kurven Chlorgehalte von 5,2—5,5 mg in 5 ccm Milch, übereinstimmend mit den gravimetrisch gefundenen Zahlen.

Tabellen zu den Kurven 22—24.

Kurve 22. 15 ccm frische Milch, unverdünnt, mit 1-normaler Natronlauge titriert. Widerstandskapazität des Gefässes: 0,84; Vergleichswiderstand 100 Ohm, Minimum im Anfang bei 645 mm.

Reagensmenge:	0,0	0,1	0,2	0,31	0,4	0,5	0,6	0,7 ccm
Ablesung:	0,0	0,5	1,5	2,2	3,1	4,2	5,15	6,2

Reagensmenge:	0,8	0,9	1,0	1,2	1,3	1,42 ccm
Ablesung:	7,38	8,64	9,8	12,46	13,78	15,4

Knicke bei 0,33 ccm und 0,73 ccm.

Kurve 23. Wie die vorige, jedoch 45 ccm Wasser zugesetzt.

Reagensmenge:	0,0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8 ccm
Ablesung:	0,0	1,0	1,3	1,9	2,6	3,4	4,2	5,04

Reagensmenge:	0,9	1,0	1,2	1,3	1,4	1,5	1,65 ccm
Ablesung:	5,94	6,86	8,68	9,84	10,76	11,85	13,33

Knicke bei 0,44 und 1,05 ccm.

Umschlagspunkt von Phenolphtalein in unverdünnter Milch: 0,33 ccm.

Kurve 24. 15 ccm alte, dick gewordene Milch.

Reagensmenge:	0,0	0,25	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4 ccm
Ablesung:	0,0	1,3	2,42	3,08	3,7	4,45	5,2	5,88	6,58

Reagensmenge:	1,6	1,8	2,0	2,2	2,35	2,4	2,5 ccm
Ablesung:	7,6	8,9	10,36	11,96	13,11	13,5	14,5

Knicke: 0,61 und 1,65 ccm.

Umschlagspunkt von Phenolphtalein: 1,2 ccm.

b) Titration in alkoholischer Lösung. (27.)

Bei der Untersuchung in der Natur vorkommender hochmolekularer Verbindungen spielen die als Abbauprodukte aus ihnen zu erhaltenden Säuren eine wichtige Rolle. Die Bestimmung des Aequivalentgewichts solcher Säuren ist eine häufig wiederkehrende Aufgabe. Da die in Frage kommenden

Säuren meist unlöslich in Wasser sind und in alkoholischer Lösung titriert werden müssen, arbeitet die Leitfähigkeitstitration unter etwas schwierigen Bedingungen: die Dissoziation der an sich schon recht schwachen Säuren in alkoholischer Lösung ist viel kleiner als in Wasser, sodass oft Widerstände von vielen Tausend Ohm auftreten. Trotzdem kann aber eine Leitfähigkeitstitration erforderlich werden, nämlich wenn eine Säure so schwach ist, dass Indikatoren den Aequivalenzpunkt nicht mehr richtig angeben, oder wenn aus irgend einem Grunde gefärbte Lösungen vorliegen. Die Titration der Biliansäure sollte zeigen, ob die visuelle Methode sich auch bei Widerständen von der Grösse, wie sie in alkoholischen Lösungen auftreten, anwenden lässt. Die Biliansäure hat die Formel $C_{24}H_{38}O_8$, der das Molekulargewicht 450 entspricht; sie ist eine dreibasische Säure, hat also das Aequivalentgewicht 150. Es wurden 0,4786 g in 75prozentigem Alkohol zu 250 ccm gelöst; zur Titration wurden 15 ccm Lösung einpipettiert, die mit dem Alkohol der angegebenen Konzentration auf etwa 60 ccm verdünnt wurden. Verwandt wurde das Gefäss mit der Widerstandskapazität 0,17, und es wurde nach der Ausschlagmethode (ohne Anfangsausschlag) gearbeitet. Der Widerstand des Gefässes war zuerst etwa 75000 Ohm; im Vergleichswiderstand waren 1000 Ohm gestöpselt. Die Titration liess sich ohne jede Schwierigkeit durchführen, da die Aenderungen der Leitfähigkeit durch das Entstehen des relativ stark dissoziierten Salzes der schwachen Säure gross sind. (Fig. 19.) Die Kurve hat einen Knick bei 1,065 ccm.

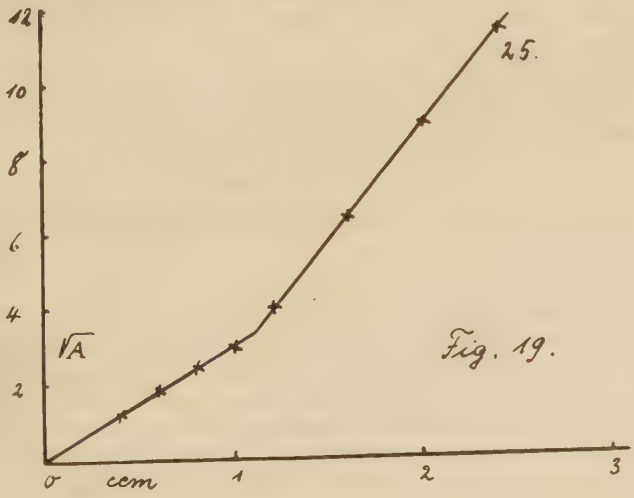


Fig. 19.

Da nur eine verhältnismässig geringe Menge Säure titriert wurde, war es erforderlich, zu prüfen, ob der Alkohol eine in Frage kommende Menge Lauge verbraucht. Das geschah durch Titrieren von 60 ccm Alkohol nach der Telefonmethode. Es ergab sich dabei, dass von den verbrauchten 1,065 ccm 0,045 auf die Neutralisation des Lösungsmittels entfielen. Für die Säure ergibt sich somit ein Verbrauch von 1,02 ccm. Daraus berechnet sich bei einem Normalfaktor der Lauge von 0,186 das Aequivalentgewicht zu

$$\frac{15 \cdot 478{,}6}{250 \cdot 0{,}186 \cdot 1{,}02} = 151,$$

während 150 der berechnete Wert ist. Die Vergleichstitration mit Phenolphtalein als Indikator ergab das Aequivalentgewicht 153, während das etwas empfindlichere Thymolphtalein 152 ergab (28). In beiden Fällen ist die zum Hervorbringen des Umschlages in der gleichen Menge reinen Lösungsmittel erforderliche Menge Lauge berücksichtigt.

Die Biliansäure ist nicht so schwach, dass ein wesentlicher Unterschied in den verschiedenen Ergebnissen besteht. Bei schwächeren Säuren kann der Unterschied jedoch so gross werden, dass man durch Titration mit Indikatoren keinen brauchbaren Wert mehr erhält, während die Leitfähigkeitstitration noch richtige Ergebnisse liefert. (29.)

Tabellen.

1. Titration der Biliansäure nach der Ausschlagmethode; Vergleichswiderstand 1000 Ohm; Widerstandskapazität des Gefässes: 0,17. Kurve 25.

Reagens:	0,0	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,6	2,0	2,4 ccm
Ablesung:	0,0	1,1	1,8	2,4	2,9	4,0	6,4	8,85	11,3

Knick bei 1,065 ccm.

Nach der Telefonmethode wurde das gleiche Ergebnis erhalten.

c) Bestimmung geringer Mengen von Halogen. (18.)

Die Bestimmung geringer Mengen Chlorid ist bei gewissen physiologischen Untersuchungen von Interesse. Die Schwierigkeiten, die sich hier der visuellen Methode entgegenstellen können, sind in dem hohen Widerstand des Leitfähigkeitsgefässes in Verbindung mit absolut genommen nur kleinen Leitfähigkeitsänderungen begründet. Man kommt indes ohne Schwierigkeit zum Ziel, wenn man ein Leitfähigkeitsgefäss

von kleiner Widerstandskapazität verwendet. Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden mit einem Gefäss von der Widerstandskapazität 0,08 ausgeführt. Als Gleichrichter diente sowohl das Phywe-Thermokreuz als auch ein Thermokreuz nach Schering, das von Hartmann und Braun bezogen war. Wegen seines geringeren Widerstandes war das Phywekreuz für die vorhandene Apparatur jedoch besser geeignet, sodass von einem dauernden Gebrauch des anderen abgesehen wurde. Die Ergebnisse, die nach der Telefonmethode kontrolliert wurden, stimmen sehr gut überein. Titriert wurde stets 1 ccm 0,02-normaler Kochsalzlösung, das auf etwa 20 ccm verdünnt wurde. Die Lösung enthielt dann etwa 1,17 mg Kochsalz.

Als Reagenslösung diente eine etwa 0,02-normale Silbernitratlösung. Der Knick wurde bei acht Kurven stets zwischen 1,020 und 1,025 ccm gefunden. (Fig. 20.) Die Differenz vom

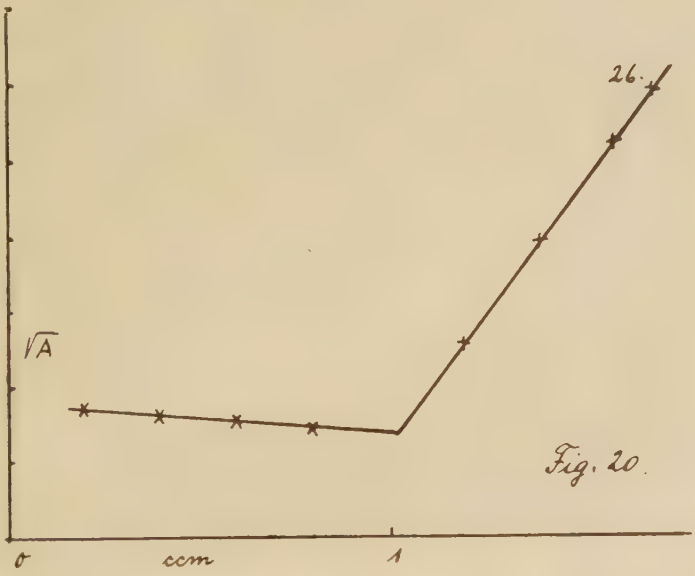


Fig. 20.

Mittelwert ist ± 0,25%, was einer Gewichtsmenge von etwa ± 0,003 mg entspricht. Die Leitfähigkeitstitration führt dabei erheblich schneller zum Ziel als etwa eine mikrogravimetrische Bestimmung. Es ist anzunehmen, dass sie bei den geringen Mengen auch genauer ist; aus dem letzten Grunde dürfte sie auch einer Titration mit Kaliumchromat als Indikator vorzuziehen sein. —

Tabelle zu Kurve 26.

Ausschlagsmethode. Thermokreuz nach Schering.
Vergleichswiderstand 300 Ohm.

Reagens:	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,4	1,6	1,7 ccm
Ablesung:	5,39	5,24	5,03	4,85	7,15	9,93	12,50	13,9

Knick bei 1,020 ccm.

d) Verdrängungskurven. (30).

Unter Verdrängungskurven versteht man die Leitfähigkeitskurven, die man beim Titrieren von Salzen schwacher Basen mit starken Basen, bezw. von Salzen schwacher Säuren mit starken Säuren erhält. So wird z. B. bei der Titration von Ammonsalzen mit Natronlauge das Ammonium durch Natrium ersetzt. Die Folge davon ist ein Sinken der Leitfähigkeit, entsprechend der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit des Natriumions gegenüber dem Ammoniumion. Zum Schlusse steigt die Kurve durch den Ueberschuss an Lauge an. Das Diagramm hat ein relativ grosses gebogenes Stück, das daher rührt, dass eine wachsende Menge Ammoniumhydroxyd in der titrierten Flüssigkeit gelöst bleibt, sodass deren Leitfähigkeit allmählich merklich grösser wird, als wenn eine wirklich vollständige Verdrängung stattgefunden hätte. Es ist natürlich zwecklos, in diesem Titrationsabschnitt Punkte festzulegen. Als einfaches Beispiel für eine Verdrängungsanalyse wurde Ammonsulfat mit Natronlauge titriert. Die Uebereinstimmung der Kurven unter sich wie mit den nach der Telefonmethode erhaltenen ist trotz des grossen gebogenen Stückes vorzüglich; alle haben den Knick bei 3,21 ccm Reagensverbrauch. — Derartige Verdrängungskurven stellen den schnellsten Weg zur Bestimmung des Stickstoffs in Ammonsalzen dar, ein Problem, das für die Düngemittelindustrie von grosser Bedeutung ist. Die Zeitersparnis gegenüber einer Destillation nach Kjeldahl ist sehr gross.

In dem folgenden Abschnitt wird die Anwendung der Verdrängungsanalyse bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes eines (anorganischen) Kunstdüngers gezeigt.

f) Analyse eines Kunstdüngers. (Ammonsulfat-Phosphat).

Bei der Titration des wasserlöslichen Teiles eines Kunst-

düngers ergaben sich Diagramme mit drei Knicken, ähnlich Kurve 27, die bei der Titration einer mit etwas Phosphor-

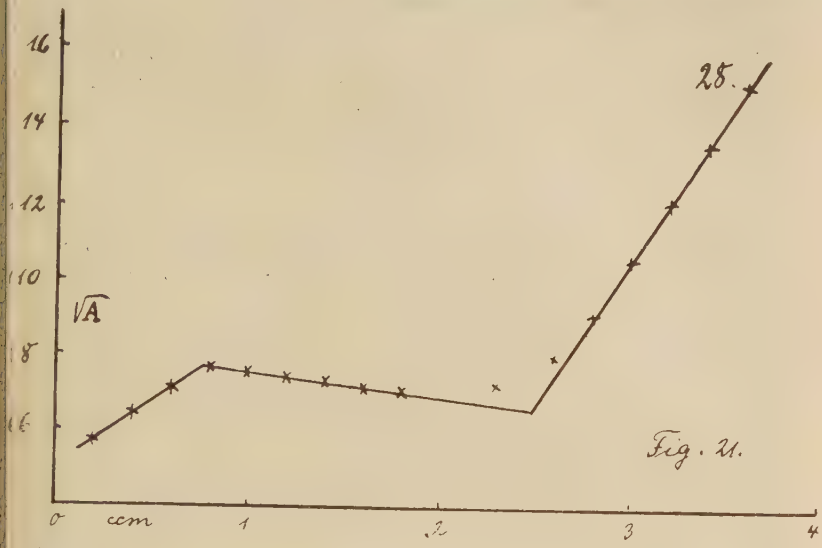


Fig. 21.

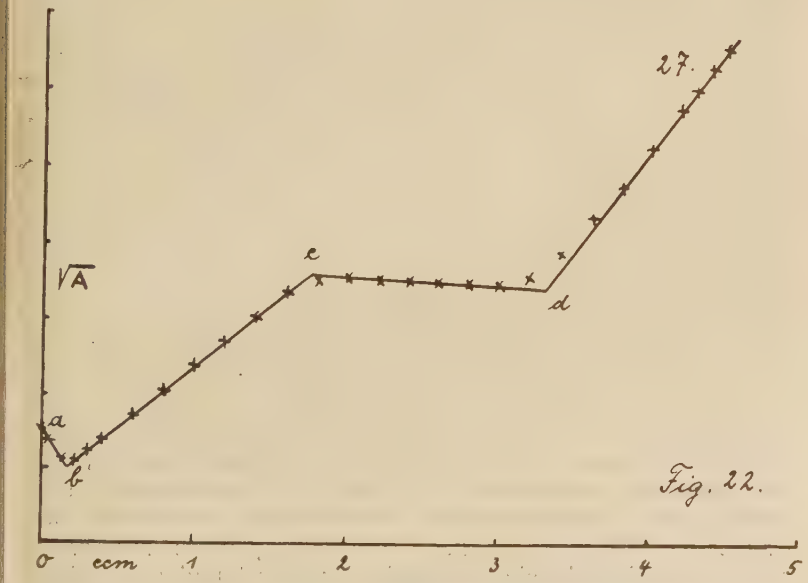


Fig. 22.

säure versetzten Ammonphosphatlösung erhalten wurde. Das erste, absteigende Stück a—b entspricht der Neutra-

lisation der überschüssigen Säure; während des zweiten Abschnittes der Titration (b—c) erfolgt die Ueberführung von primärem Phosphat in sekundäres. Aus der hierfür verbrauchten Menge Lauge ist der Gehalt der Lösung an Phosphorsäure zu berechnen. Nachdem alle Phosphorsäure als sekundäres Phosphat vorliegt, wird die Lösung alkalisch und es beginnt die Verdrängung des Ammoniumions durch Natrium. Bei dem Punkte d ist auch diese beendet; die Kurve steigt an, um in die Laugengerade auszulaufen.

Aus dem Normalfaktor der zur Titration verwandten Lauge berechnete sich der Gehalt der titrierten Menge Lösung an P_2O_5 zu 22,15 mg, während gravimetrisch 21,95 mg gefunden wurden. Die Projektionen der Stücke b—c und c—d des Diagrammes auf die Abszissenachse sind innerhalb der Fehlergrenze gleich lang; sie entsprechen einem Reagensverbrauch von 1,56 bezw. 1,55 ccm. Für die Berechnung des Stickstoffs und der Phosphorsäure gilt also der gleiche Faktor der Lauge. Spätere Versuche zeigten erst eindeutig, dass hier nicht der gewöhnliche Normalfaktor einzusetzen ist, der sich aus Hydroxydgehalt und Karbonatgehalt zusammensetzt, sondern das Mittel aus diesem Faktor und dem alleine aus dem Hydroxydgehalt errechneten. Die Kurve 27 ist mit frisch angesetzter Lauge aufgenommen worden; zur Nachprüfung wurde später der Karbonatgehalt einer frischen Lauge bestimmt und zu 2% gefunden. An dem oben verzeichneten Wert für Phosphorsäure ist demgemäss eine Korrektur von schätzungsweise 1% anzubringen, wodurch die titrimetrisch und gravimetrisch gefundenen Werte zu voller Uebereinstimmung gelangen.

Bei der Titration der Kunstdüngerlösung ergibt sich eine gewisse Schwierigkeit. Die Lösung enthält im Wesentlichen die Ionen $NH_4^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$, $SO_4^{\cdot\cdot}$ und $PO_4^{\cdot\cdot\cdot}$. Nun wird aber das Calcium nicht nur bis zum sekundären, sondern bis zum tertiären Phosphat umgesetzt und als solches ausgefällt. Dadurch werden im alkalischen Gebiet Hydroxylionen nicht nur zur Verdrängung des Ammoniums, sondern auch zur Fällung des Calciums verbraucht. Es ist deshalb erforderlich, den Gehalt der Lösung an Calcium zu bestimmen. Im vorliegenden Falle geschah das in der folgenden Weise: 15 ccm der Düngerlösung wurden in der Kälte mit Natriumacetat und Ammonoxalat versetzt. Nach kurzem Stehen wurde der Calciumoxalatniederschlag unter Verwendung eines Membranfilters abfiltriert, in ein Becherglas überführt und nach Lösen in heisser verdünnter Schwefelsäure mit 0,1-normaler Kaliumpermanganatlösung (aus einer in 0,01 ccm geteilten Bürette)

titriert. Der Verbrauch betrug 2,46 ccm. Bei der Berechnung der auf das Calcium entfallenden Laugenmenge hat man zu beachten, dass zur Ueberführung des sekundären Calciumphosphates in tertiäres nur ein Aequivalent Lauge erforderlich ist, während bei der Fällung als Oxalat zwei Aequivalente Oxalsäure gebunden werden. Bei Verwendung von 0,2 normalen Reagenslösungen wird man praktischerweise das Calcium in der fünffachen Menge Lösung bestimmen wie das Ammoniak; von dem aus dem Diagramm abgelesenen Laugenverbrauch hat man dann $^1/_{10}$ der verbrauchten Menge Permanganatlösung abzuziehen, um den für die Ammoniakverdrängung allein erforderlichen Anteil Lauge zu finden.

Die für die Analysen benutzte Kunstdüngerlösung enthielt in 500 ccm den löslichen Anteil von 13,8 g der festen Substanz. Zu den Titrationen dienten jeweils drei Kubikzentimeter. Die genaue Eichung der Pipette ergab, dass sie 3,006 ccm ausfliessen liess; dieser Lösungsmenge entsprechen 83,13 mg Substanz. Eine der erhaltenen Kurven ist unter Nr. 28 wiedergegeben. Der erste Knick (für freie Säure) ist hier nicht mit aufgenommen; der Säuregehalt wird seiner Kleinheit wegen entweder in einer grösseren Lösungsmenge bestimmt, oder man setzt eine gemessene Menge titrierter Säure zu und berücksichtigt diese bei der Auswertung der Kurve. Handelt es sich nur um die Bestimmung des Phosphates — für die Analyse muss die ganze Phosphorsäure frei oder als primäres Phosphat vorliegen — so braucht man natürlich die Konzentration der zugesetzten Säure nur ungefähr zu kennen. Die Kurven zeigen übereinstimmend einen Gesamtverbrauch von 3,47 ccm Lauge; die Verdrängung des Ammoniums beginnt bei 0,77 ccm, sodass auf Ammoniak und Calcium 1,70 ccm entfallen. Die für das Calcium anzubringende Korrektur ist 0,123 ccm, sodass für Ammoniak allein ein Verbrauch von 1,577 ccm bleibt. Bei einem Normalfaktor der Lauge von 0,1965 berechnet sich der Stickstoffgehalt des Düngemittels zu

$$\frac{0{,}1965 \cdot 14 \cdot 1{,}577}{83{,}13} = 5{,}25\%.$$

während Kjeldahlbestimmungen 5,04% ergeben hatten. Die Differenz erklärt sich durch den Karbonatgehalt der Lauge, der inzwischen auf 5,17% angewachsen war. Rechnet man mit dem nur auf Hydroxyd bezogenen Normalfaktor, so ergibt sich ein Stickstoffwert von 4,95%. Einwandfrei ist diese Berechnung noch nicht, da auch Natriumkarbonat Ammoniak aus Ammonsalzlösungen in Freiheit setzt. Natriumbikarbonat dagegen reagiert praktisch nicht mehr (s. u.), sodass

ein mittlerer Faktor der Berechnung zugrunde gelegt werden muss; im vorliegenden Falle ist er $\frac{0{,}1965 + 0{,}1863}{2} = 0{,}1914$ und ergibt einen Stickstoffwert von 5,1%, der nur noch um 0,06% über dem erwarteten liegt. Der immer noch um ein Geringes zu hohe Laugenverbrauch dürfte zu einem Teil seinen Grund in dem Kohlensäuregehalt der bei der Titration gebrauchten Menge destillierten Wassers haben, die etwa 60 ccm beträgt und im Verhältnis zu der verbrauchten Laugenmenge ziemlich gross ist. Praktisch dürfte man beim Rechnen mit dem reinen Hydroxydgehalt der Lauge gute Ergebnisse erhalten, oder man stellt die Lauge gegen eine Ammonsalzlösung bekannten Gehaltes ein. Den theoretisch erforderlichen Faktor erhält man übrigens, wenn man die Lauge in der Kälte mit Phenolphtalein als Indikator einstellt.

Um Klarheit über den Einfluss von Natriumkarbonat- und Bikarbonat zu erhalten, wurde noch je eine Verdrängungskurve mit diesen Reagentien aufgenommen. Es zeigte sich, dass das Natriumkarbonat noch eine Verdrängung bewirkt. Die Knicke des Diagramms sind aber zu flach, als dass genaue Daten daraus zu entnehmen wären. Einpipettiert waren 2 ccm Düngerlösung, die zur Ammonverdrängung etwa 2 ccm einer annähernd 0,2-normalen Natriumkarbonatlösung verbrauchten. Das ist rund das Doppelte der in dem gleichen Falle erforderlichen Menge 0,2-normaler Lauge. Es geht daraus hervor, dass Natriumbikarbonat bei der Titration praktisch keinen Anteil an der Verdrängung haben kann. Die mit einer etwa 0,2-normalen Natriumbikarbonatlösung aufgenommene Kurve hat in dem betrachteten Gebiet nur einen kaum merklichen Knick bei ungefähr 1,2 ccm, wo das Ende der Ueberführung des primären Phosphates in sekundäres etwa zu erwarten ist. —

Tabellen.

Kurve 27. Angesäuerte Ammonphosphatlösung. 2 ccm.

Reagensmenge:	0,0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,6 ccm
Ablesung:	5,08	4,78	4,50	4,24	4,22	4,52	4,88	5,55

Reagensmenge:	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2 ccm
Ablesung:	6,19	6,80	7,40	8,04	8,59	9,0	9,1	9,08

Reagensmenge:	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8 ccm
Ablesung:	9,0	8,98	8,96	8,98	9,18	9,78	10,58	11,58

Reagensmenge:	4,0	4,2	4,3	4,4	4,5 ccm
Ablesung:	12,53	13,60	14,03	14,62	15,15

Knicke bei 0,17 ccm, 1,73 ccm und 3,28 ccm.

Die folgende Kurve ist mit 3 ccm einer Düngerlösung aufgenommen, die in 500 ccm den wasserlöslichen Anteil aus 13,8 g des Düngers enthielt.

Kurve 28.

Reagensmenge:	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0 ccm
Ablesung:	5,75	6,10	6,44	6,81	7,18	7,48	7,65	7,60

Reagensmenge:	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8 ccm
Ablesung:	7,54	7,50	7,40	7,35	7,29	7,20	7,12	7,10

Reagensmenge:	2,0	2,3	2,6	2,8	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4 ccm
Ablesung:	7,10	7,30	8,10	9,28	10,73	11,46	12,25	13,0	13,7

Knicke bei 0,77 ccm und 3,47 ccm.
(Korrektur für Calcium: 0,123 ccm.)

f) Versuche über eine fällungsanalytische Aluminiumbestimmung.

Bei der Fällung des Aluminiums als Hydroxyd ist Natronlauge als Reagens wegen der Aluminatbildung nicht geeignet; es wurde darum mit Natriumbikarbonat und Natriumkarbonat titriert. Zu den Titrationen diente eine Aluminiumchloridlösung, die etwas überschüssige Salzsäure enthielt. Während der Neutralisation dieser überschüssigen Säure sinkt die Leitfähigkeit, bleibt dann, während des Fällungsvorganges, fast gleich, und steigt zum Schluss wieder an. Der mittlere Abschnitt des Analysendiagrammes gibt die zur Fällung verbrauchte Menge Lösung an. Die gefundenen Werte sind zu niedrig; es besteht aber innerhalb gewisser Grenzen immerhin Proportionalität zwischen Aluminiumgehalt und Reagensverbrauch, sodass eine empirische Methode unter Innehaltung bestimmter Bedingungen immerhin möglich sein dürfte. Vorzuziehen ist dann aber die aus dem Buche von Kolthoff zu ersehende Methode der Bestimmung als Aluminat.

Die zu titrierende Lösung wurde durch Verdünnen einer konzentrierten auf ein geeignetes Mass erhalten; dabei wurde eine kleine Menge Salzsäure zugesetzt. Frisch bereitete Lösungen erforderten stets die gleiche Menge Natriumkarbonatlösung zur Fällung, während bei gealterten verdünnten Lösungen der Reagensverbrauch nicht unerheblich sank. Die Konzentration der Lösungen, wie sie im Leitfähigkeitsgefäss zur Titration gelangten, war bei den ersten Versuchen etwa

0,0045—0,01-normal; in diesem Bereiche ergab sich Proportionalität zwischen Reagensverbrauch und Aluminium-Menge. Bei geringeren Konzentrationen stieg der Reagensverbrauch an; untersucht wurde eine etwa 0,003 normale Lösung, bei der für die Fällung der in 2 ccm enthaltenen Aluminiummenge 2,81 ccm Natriumkarbonat erforderlich waren, während sonst nur 2,76 ccm gefunden wurden. Der gravimetrisch festgestellte Aluminiumwert wurde damit noch nicht erreicht: erwartet waren 5,24 mg; gefunden wurden 5,04 mg in der verdünnteren, 4,92—4,95 mg in den konzentrierteren Lösungen. Der Säuregehalt der Lösungen war in den untersuchten Grenzen ohne Einfluss auf das erhaltene Ergebnis.

Der durchweg zu niedrige Reagensverbrauch kann zweierlei Gründe haben. Einmal kann man annehmen, dass infolge Hydrolyse in der titrierten Lösung bereits ein Teil des Aluminiums als Hydroxyd vorliegt, also für diesen Anteil im zweiten Titrationsabschnitt kein Reagens mehr verbraucht wird. Eine Hydrolyse kann aber wegen des Säureüberschusses zunächst nicht erheblich sein. Die Fehlerquelle ist darum wohl in erster Linie darin zu suchen, dass der Niederschlag in irgend einer Form (basisches Salz, adsorbiert) noch Aluminiumchlorid enthält. Aus dem Reagensverbrauch lässt sich dann auch die Zusammensetzung des Niederschlages bestimmen, wie es auf anderem Wege für die Fällungen schon geschehen ist, die beim Versetzen einer Ferrisulfatlösung mit alkalischen Reagentien entstehen. (31.)

Verwendung von sekundärem Natriumphosphat als Fällungsmittel für das Aluminium bot keine Vorteile. —

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die Kurven sind teils mit, teils ohne Anfangsausschlag aufgenommen; die ersten geben den Verlauf der Leitfähigkeit selbst wieder, während die zweiten Spiegelbilder der ersten sind. Bei vier Kurven diente 0,2071-normale Natriumbikarbonatlösung als Reagens. Die Ergebnisse sind hier zusammengestellt:

1.	Lösungsmenge	2	ccm;	Reagensverbrauch	2,58	ccm;
2.	„	2	„	„	2,57	„
3.	„	2	„	„	2,57	„
4.	„	1	„	„	1,30	„

Die folgende Zusammenstellung betrifft Titrationen mit 0,1981-normaler Natriumkarbonatlösung. Der Aluminiumchloridlösung waren steigende Mengen Salzsäure zugesetzt.

Lösungsmenge.	Säuremenge.	Reagensverbrauch für die Fällung.
2 ccm	0,24 ccm	2,75 ccm
2 „	0,42 „	2,76 „
2 „	0,56 „	2,75 „
1 „	0,90 „	1,37 „

Weitere Kurven sind nach der Telefonmethode mit einem Leitfähigkeitsgefäss für 200 ccm Füllung (Widerstandskapazität: 1,75) aufgenommen:

Lösungsmenge.		Reagensverbrauch für die Fällung.
3 ccm	(auf 200 ccm Wasser)	4,140 ccm
3 ccm		4,145 ccm

Daraus berechnet sich ein Verbrauch von 2,76 ccm für die Titration von zwei Kubikzentimetern, wie er sich auch aus den oben angegebenen Titrationen ergibt. Bei Titration in grösserer Verdünnung ergibt sich jedoch ein Mehrverbrauch an Reagens:

Lösungsmenge.		Reagensverbrauch für die Fällung.
2 ccm	(auf 200 ccm Wasser)	2,82 ccm
2 ccm		2,81 ccm

Das weist darauf hin, dass die aus den konzentrierten Lösungen erhaltenen Niederschläge mehr Aluminiumchlorid einschliessen als die aus der verdünnten. Bei längerem Stehen der verdünnten Lösungen fällt der Reagensverbrauch stark; in einem Falle wurden 2,63 ccm für die Fällung des Aluminiums aus 2 ccm Lösung verbraucht statt 2,76 ccm. Es scheint also bei den stark verdünnten Lösungen auf die Dauer doch Hydrolyse einzutreten. — Die als Beispiel beigegebene Kurve 29 ist ohne Anfangsausschlag aufgenommen, wodurch sich der Verlauf ähnlich wie bei den Kurven 19 und 21 umkehrt. (Fig. 23.)

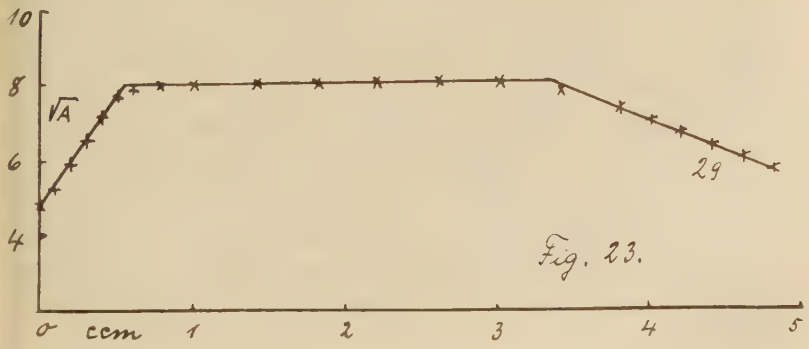


Fig. 23.

Tabelle zu Kurve 29. 2 ccm Aluminiumchloridlösung, mit 0,1981-n. Natriumkarbonat titriert.

Reagensmenge:	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8 ccm
Ablesung:	4,80	5,33	5,98	6,55	7,20	7,72	7,91	8,00

Reagensmenge:	1,0	1,4	1,8	2,2	2,6	3,0	3,4	3,8 ccm
Ablesung:	8,05	8,10	8,12	8,15	8,14	8,08	7,89	7,43

Reagensmenge:	4,0	4,2	4,4	4,61	4,805 ccm
Ablesung:	7,10	6,74	6,43	6,12	5,83

Für die Fällung verbraucht: 2,75 ccm.

Schlussbemerknngen.

Die vorstehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die beschriebenen, in ihrer ursprünglichen Form noch unsicheren visuellen Methoden der Leitfähigkeitstitration zu einwandfreien Verfahren bei nicht zu kleinen Leitfähigkeiten haben ausbilden lassen. Zu dem Zweck musste zunächst eine hinreichend konstante Stromquelle gefunden werden. Als brauchbar hat sich nach mannigfachen Versuchen ein Transformator mit Spulen von geringem Ohmschen Widerstand erwiesen, dessen Primärstrom von einer kleinen Akkumulatorenbatterie geliefert und durch einen einfachen Hammerunterbrecher mit Wolframkontakten unterbrochen wird.

Der zweite Teil der ursprünglichen Apparatur, der zu Bedenken Anlass gab, war der Detektor. Er wurde durch ein Thermokreuz ersetzt. In der verwendeten Apparatur haben sich Kreuze mit relativ kleinem Widerstand besser bewährt als solche mit grösserem. Dadurch, dass das Thermokreuz induktiv und nicht galvanisch mit der Messleitung verbunden wurde, wurden Störungen vermieden, die schon durch schwache, das Ergebnis sonst noch nicht beeinflussende Polarisation des Leitfähigkeitsgefässes hervorgerufen werden können. Umgekehrt wird ausserdem verhindert, dass etwa Gleichstrom vom Thermokreuz in das Leitfähigkeitsgefäss gelangt.

Als Messinstrument genügte für viele Zwecke ein einfaches und billiges Spiegelgalvanometer, das von den „Physikalischen Werkstätten“ in Göttingen geliefert wird. Für Titrationen, die die Festlegung einer grösseren Zahl von Punkten erforderten, wurde ein Instrument von Hartmann und Braun verwandt; es gestattete ein schnelleres und damit auch sichereres Arbeiten, da sich durch geeignete Massnahmen aperiodische Einstellung des Lichtzeigers erzielen liess.

Das Hauptgewicht wurde auf diejenige Methode gelegt, die bei gleichbleibender Brückenstellung lediglich die Ausschläge des Galvanometers zur Messung benutzt. Dieses Verfahren führt erheblich schneller zum Ziel als die andere beschriebene Methode und als die Telefonmethode. In besonderem Masse gilt das, wenn man eine Skala benutzt, auf der man gleich die in das Diagramm einzutragenden Werte ablesen kann. Messtechnisch stellen beide Methoden nur Annäherungen dar, in erster Linie die Ausschlagmethode. Bei der Ausgleichmethode ist die Unsicherheit vermieden, die durch die kleinen Abweichungen der Thermokreuzcharakteristik von der Parabel entsteht. Dafür aber verursacht die vier- bis fünfmal so lange Dauer eine viel schwerwiegendere Unsicherheit durch ungleichmässiges Arbeiten des Hammerunterbrechers und durch Temperaturschwankungen, die den theoretischen Vorteil mehr als ausgleichen, ganz abgesehen von der Zeitersparnis, die man bei der Ausschlagmethode erzielt. Praktisch zeigt sich, dass die Annäherung bei der Ausschlagmethode vollkommen ist.

Die Verwendung von Glühkathodenröhren in der Apparatur wurde aus verschiedenen Gründen vermieden. Arbeitet man mit einer solchen Röhre als Gleichrichter (32) nach einer Ausschlagmethode (33), so ist man für die Messungen auf den linearen Teil der Röhrencharakteristik beschränkt. Die Verwendung von Röhren als Stromquelle ist für den vorliegenden Fall u. a. deswegen unvorteilhaft, weil diese auf hohe Spannung, aber geringe Stromstärke arbeiten. Eine Verwendung als Verstärker (34) endlich kommt für die beschriebenen Verfahren nicht in Frage. Das Ziel der Arbeit war, nicht nur eine Lösung schlechthin zu finden, sondern dabei nur möglichst einfaches Gerät zu verwenden.

Mit der schrittweise vervollkommneten Apparatur wurden Analysen aus verschiedenen Gebieten ausgeführt: Fällung, Neutralisation, Oxydation und Verdrängung. Ausserdem wurden die Methoden bei einigen technisch wichtigen Analysen — Gerblösungen und Kunstdünger — angewandt, sowie Ver-

suche auf dem Gebiete der Milchanalyse und der Bestimmung des Aluminiums gemacht. —

Die vorliegenden Untersuchungen sind in der Zeit vom Februar 1924 bis Oktober 1925 im Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratorium zu Göttingen ausgeführt. Die Anregung dazu ging von Herrn Professor Dr. G. Jander aus; für sein grosses Interesse an der Arbeit und für die wertvollen Ratschläge, die er mir im Laufe der Untersuchungen gab, sei ihm an dieser Stelle herzlich gedankt.

Dank gebührt auch der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“, sowie den „Physikalischen Werkstätten“ zu Göttingen, die Geldmittel bezw. Apparate für die Experimente zur Verfügung stellten.

Göttingen, im November 1925.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen.

(1) „Die elektrometrische Massanalyse“ von Dr. Erich Müller; (Verlag Th. Steinkopff; 1923).
(2) „Konduktometrische Titrationen“, von Dr. I. M. Kolthoff. (Verlag Th. Steinkopff; 1923).
(3) Z. Anorg. Ch. 1924, Band 134, S. 283.
(4) Siehe (2), S. 11.
(5) Schwache Wechselströme können mit dem optischen Telefon erkannt werden, das aus einem mit einer Telefonmembran verbundenen Spiegel besteht; wird das Telefon von Wechselstrom durchflossen, so wird ein von dem Spiegel reflektiertes Bild eines Lichtspaltes zu einem Band verbreitert. (M. Wien, Ann. d. Phys. u. Ch. 278 (N. F. 42), 1891.) Diese Vorrichtung zum Messen von Wechselströmen hat sich aber, wenigstens für den vorliegenden Zweck, nicht eingebürgert.
(6) Treadwell u. Janett, Helv. Ch. A. 6, 734; 1923.
(7) Pfleiderer, Z. f. Elektrochemie 1913, 925.
(8) Ostwald-Luther, Hand- u. Hülfsbuch zur Ausführung Physiko-Chemischer Messungen (3. Aufl. 1910) S. 472 u. 464.
Nernst u. von Lerch, Ann. d. Phys. (4) 15, 836; 1904.
Rothmund u. Lessing, Ann. d. Phys. (4) 15, 193; 1904.
(9) W. D. Treadwell, Helv. Ch. 8, 2, S. 89; 1925.
Ferner P. A. Thiessen, Z. f. Elektrochemie 1924, S. 474.
(10) Z. anorg. Ch. 1924, Bd. 134, S. 285 u. 295.
(11) Dr. E. von Angerer: „Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen“; Sammlung Vieweg, Heft 71, S. 83.
(12) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, Jahrg. 1907, S. 149; 1909, S. 147; 1912, S. 69. Ungefährer Preis eines Thermokreuzes nach Schering: 100 M.; des Phywe-Kreuzes: 25 M.; des Galvanometers von Hartmann und Braun: 300 M.; des Phywe-Instrumentes: 70 M. Neuerdings werden von der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen, Millivoltmeter mit Zeigerablesung hergestellt, die an Stelle des stationären Spiegelgalvanometers verwandt werden können.

(13) Z. anorg. Ch. 134, 1924, S. 294.
(14) Als Mess-Sirene bezeichnet man wohl einen kleinen Wechselstromgenerator mit Zahnradanker, bei dem der Wechselstrom aus dem Stator entnommen wird.
(15) A. Larsen, Elektrotechnische Zeitschrift 1911, S. 284.
(16) M. Gildemeister, Elektrotechn. Zeitschr. 41, 1920, S. 91. Für die ersten Versuche stellte uns der Direktor des hiesigen Instituts für Angewandte Elektrizitätslehre, Herr Prof. Dr. Reich, einen solchen Summer zur Verfügung. Für sein oftmals bewiesenes Entgegenkommen gebührt ihm besonderer Dank. Später hatte Herr Prof. Gildemeister die Freundlichkeit, für die vorliegenden Untersuchungen in seinem Institut einen solchen Summer bauen zu lassen; auch hier sei ihm dafür herzlich gedankt.
(17) Im hiesigen Institut für Angew. Elektrizitätslehre gebaut nach Angaben von Herrn Privatdozent Dr. Goetz, dem ich für seinen Rat und seine tatkräftige Hilfe zu Dank verpflichtet bin.
(18) Vergl. (2), S. 52.
(19) Vergl. (16).
(20) Vergl. (2), S. 82 u. 83.
(21) Vergl. (2), S. 20.
(22) Vergl. (2), S. 22.
(23) Vergl. (2), S. 30.
(24) Vergl. hierzu die Beobachtungen, die A. Schükarew in der Z. phys. Ch. 113, S. 441, mitteilt.
(25) Vergl. (2), S. 91.
(26) Vergl. (25), ferner H. Röttger, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie, Teil I. 4. Aufl. Seite 200/201.
(27) Vergl. auch Kolthoff. Z. anorg. Ch. 112, S. 194: Gallensäure.
(28) Phenolphtalein schlägt um bei einer Wasserstoffionenkonzentration von $10^{-8,2}$ bis $10^{-10,}$ Thymolphtalein von $10^{-9,3}$ bis $10^{-10,5.}$
(29) Vergl. (2), S. 27: Borsäure.
(30) Vergl. (2), S. 36.
(31) Alfons Krause, Z. anorg. Ch. 148, 2/3, S. 265.
(32) Vergl. (9).
(33) Treadwell, Helv. Ch. 8, 2, S. 95.
(34) Lorenz und Klauer, Z. anorg. Ch. 136, S. 121; ferner die unter (9) angegebene Arbeit von Thiessen.

Lebenslauf.

Ich bin am 30. Oktober 1895 zu Neuwied a/Rh. als Sohn des Studienrats Otto Pfundt geboren. Von 1902—1906 besuchte ich die Seminarübungsschule zu Neuwied, von 1906 bis 1915 die Realschule und die Oberrealschule zu Krefeld, wo ich Ostern 1915 die Reifeprüfung ablegte. Danach liess ich mich bei der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen immatrikulieren. Im November 1915 wurde mein Studium durch meinen Eintritt in den Heeresdienst unterbrochen. Erst im Winter 1919/20 konnte ich es vorübergehend und zum Wintersemester 1920/21 fortlaufend wieder aufnehmen. Ich hörte Chemie bei den Herren Dozenten Coehn, Hückel, Jander, Kötz, Küstner, Remy, Tammann, Wallach, Windaus und Zsigmondy; Physik bei den Herren Gudden, Pohl, Reich und Riecke; Mathematik bei den Herren Runge und König. Von Februar 1924 bis Oktober 1925 arbeitete ich im Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratorium Göttingen an den Experimenten zu meiner Dissertation. —